# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

HUNDERTSTER BAND

Mit 309 Textfiguren



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1936

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Printed in Germany

# Inhalt.

## Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 17. April 1936.


Seite

**W. Rogowski**, Über Durchschlag und Gasentladung. Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1936) . . . . . 1

**Ludwig Bergmann** und **Joachim Hänsler**, Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1936) 50

**H. Beutler** und **H.-O. Jünger**, Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. III. Die Autoionisierung im Term $3p\pi\ ^1\Pi_u$ des $H_2$ und ihre Auswahlgesetze. Bestimmung der Ionisierungsenergie des $H_2$. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1936) . . . . . 80

**F. Goos**, Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen dünner Silberschichten von Ultrarot bis Ultraviolett. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1936) 95

**H. Schüler** und **Th. Schmidt**, Über das elektrische Quadrupolmoment und das magnetische Moment von $^{63}_{29}Cu$ und $^{65}_{29}Cu$. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Institut für Sonnenphysik, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1936) . . . . . 113

**F. Borgnis**, Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. I. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Februar 1936) . . . . . 117

**S. S. Bhatnagar**, **M. B. Nevgi** und **R. N. Mathur**, Über den Einfluß der Polymerisation auf die diamagnetische Suszeptibilität. (Eingegangen am 10. Februar 1936) . . . . . 141

## Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 29. April 1936.

Seite

**F. Durau** und **G. Tschoepe,** Über Herstellung und Ausmessung von Adsorbensoberflächen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1936) . . 145

**H. Barwich,** Die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1936) 166

**E. Belwe,** Untersuchung von Aluminiumoxyden mittels Elektroneninterferenzen. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1936) 192

**N. Akulov,** Zur Quantentheorie der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungskurve. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1936). . 197

**Joh. Zirkler,** Zum Problem der unregelmäßigen Verteilung des Th C''. (Eingegangen am 17. März 1936) . . . . . 203

**Witold Jacyna,** Über die Temperaturabhängigkeit der zur Temperaturmessung dienenden Eigenschaften. (Eingegangen am 6. März 1936) . . . . . 205

**R. Hosemann,** Rückwärts gerichtete, weiche Sekundäreffekte der Ultrastrahlung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1936) . . . . 212

**Th. G. Kujumzelis,** Raman-Effekt und Struktur der Gläser. II. Mitteilung. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Februar 1936). . . . . 221

**K. H. Strauss,** Über die Verwendungsmöglichkeit einer Urankompensation zur exakten Messung der Ultrastrahlung. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1936) . . . . . 237

**B. Trumpy,** Über das Streuspektrum von $CD_2Br_2$. (Mitteilung aus dem Geophysikalischen Institut Bergen.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. März 1936). . . . . 250

**Z. Bay,** Über eine Methode zur mechanischen Vergrößerung von kleinen Bewegungen. Anwendung auf Niederfrequenzoszillographen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1936) . . . . . 253

**J. A. M. v. Liempt** und **J. A. de Vriend,** Das Flimmern von Glühlampen bei Wechselstrom. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1936) . . 263

**W. Franz,** Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effekts. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1936) . . . . . 267

**A. Güntherschulze** und **Hans Betz,** Der Koronarotationseffekt in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) (Eingegangen am 13. März 1936) . . . . . 269

## Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 9. Mai 1936.

Seite

**W. Bothe,** Kernspektren einiger leichter Atome. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1936) . . . . . 273

**Erich Regener,** Über Ultrastrahlungsmessungen in großen Wassertiefen und über die Radioaktivität von Trockenbatterien. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1936) . . . . . 286

**G. W. Funke** und **B. Grundström,** Das $C$-System des Bariumhydrids. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1936) . . . . . 293

**R. Fleischmann,** Ausbeute bei $\gamma$-Strahlerzeugung durch Neutronen, mit einem Anhang: Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1936) . . . . . 307

**G. Mönch,** Peltierwärme am Element Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1936) . . . . . 321

**M. Renninger,** Ein neues Interferenzsystem an bestäubten Spiegeln. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1936) . . . . . 326

**J. Zunino,** Die Kernschwingungsbanden des festen Brom- und Jodwasserstoffs im Gebiet ihrer Umwandlungspunkte. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1936) . . . . . 335

**I. I. Saslawsky,** Zur Theorie der Ionengleichgewichte in Lösungen. (Eingegangen am 11. März 1936) . . . . . 345

**J. Fischer,** Neuere Fragen und Anschauungen über Dimensionen, Einheiten und Maßsysteme der elektromagnetischen Größen. (Eingegangen am 13. März 1936) . . . . . 360

**L. Gerö,** Über $A\,^1\Pi \rightarrow X\,^1\Sigma$- (IV. Pos.) Kohlenoxydbanden. II. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1936) . . . . . 374

**Karl Vogtherr,** Über die Aberration irdischer und außerirdischer Objekte. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1936) . . . . . 389

**H. Rakshit,** Über die kontinuierliche Absorption und lichtelektrischen Effekt. (Eingegangen am 11. Februar 1936) . . . . . 396

## Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 16. Mai 1936.

Seite

**H. Dolch,** Zur Theorie der leichtesten Kerne. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1936) . . . . . 401

**R. Fleischmann** und **W. Gentner,** Zur Wellenlängenabhängigkeit des Kernphotoeffekts an Beryllium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936) 440

**W. Gentner,** Die Größe der Streu- und Sekundärstrahlung harter $\gamma$-Strahlen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936) . . . . . 445

**V. N. Thatte** und **D. Y. Askhedkar,** Raman-Spektren einiger organischer Säuren und ihrer Derivate im geschmolzenen Zustande. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1936) . . . . . 456

**W. Boas** und **E. Schmid,** Zur Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1936) . . . . . 463

**S. F. Thunberg,** Untersuchung über die Bandenspektra von Borhydrid und Bordeutrid. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1936) . . 471

**F. Borgnis,** Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. II. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1936) . . . . . 478

**Barbara Jaeckel,** Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope. Zweite Mitteilung: Das Hyperfeinstrukturtermschema des Platinisotops 195 und sein mechanisches Kernmoment. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1936) 513

---

## Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 22. Mai 1936.

**G. Frh. von Droste,** Über die Anzahl der Ausschläge eines Zählrohres bei Bestrahlung mit $\gamma$-Strahlen verschiedener Wellenlänge. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1936) . . . . . 529

**Th. Neugebauer,** Über die Berechnung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie im Kristallgitter. (Eingegangen am 26. März 1936) . . . 534

**A. Güntherschulze** und **Hans Betz,** Durchschlagspannung elektrolytischer Sperrschichten. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1936) . . . . . 539

**Tage Larsén,** Refraktion und Dispersion des Deuteriums. (Eingegangen am 30. März 1936) . . . . . 543

**G. Steensholt,** Zur numerischen Berechnung der Potentialkurven des Wasserstoffmolekülions. (Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt No. 70). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1936) . . . . . 547

Seite

**Adolf Trost,** Über Radioaktivität von Gläsern. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. März 1936) . . . . . 549

**Alfred Ehmert** und **Adolf Trost,** Eine neue Methode zur Registrierung von Zählrohrkoinzidenzen, Diskussion und Messung der bei Koinzidenzzählungen zu berücksichtigenden Korrekturen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1936) . . . . . 553

**P. Jordan** und **R. de L. Kronig,** Lichtquant und Neutrino. II. Dreidimensionales Strahlungsfeld. (Eingegangen am 4. April 1936) . . . . . 569

**Roland Brunner,** Zur Ableitung des Nernstschen Theorems. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1936) . . . . . 584

**Tzu Ching Huang, Feng Lin** und **Cheng Yi Fu,** Der Joule-Thomson-Koeffizient des Kohlenoxyds. (Eingegangen am 30. März 1936) . . . . . 594

**Paul Gombás,** Zur Theorie der metallischen Bindung. II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1936) . . . . . 599

**R. N. Mathur** und **M. B. Nevgi,** Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die diamagnetische Suszeptibilität. (Eingegangen am 17. Februar 1936) 615

**Bengt Edlén,** Na I-ähnliche Spektren der Elemente Kalium bis Kupfer, K IX — Cu XIX. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1936) . 621

**Howard A. Robinson,** Bemerkungen über die Spektralintensitäten im fernen Ultraviolett und Schätzung von Temperaturen und Drucken im Vakuumfunken. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1936) . . . . . 636

**K.-H. Hellwege,** Zur Kenntnis der Bandenspektren von Ca F und Ca Cl. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1936) . . . . . 644

**Georg Stetter,** Über die Anregung des $^{17}_{8}O$-Kerns. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1936) . . . . . 652

**E. Olsson,** Das Bandenspektrum des Schwefels. (Eingegangen am 8. April 1936) 656

**Theodor Rummel,** Versuche über den Aufbau dünner elektrolytisch erzeugter Oxydschichten. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts, Technische Hochschule München.) (Eingegangen am 15. April 1936) . . . . . 665

**H. Hermann,** Der Lenard-Tomaschecksche Betrag der Lichtablenkung im Schwerefeld. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. März 1936) . . 667

## Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 3. Juni 1936.

**Jörgen Koch,** Die Herstellung und die nähere Untersuchung einer neuen Alkaliionenquelle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936) 669

**Jörgen Koch,** Versuche über Erscheinungen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936) . . . . . 685

Seite

**Herbert Jehle,** Zweireihige Linearisierung der Wellengleichung I. (Eingegangen am 19. November 1935, in erweiterter Form am 11. April 1936) 702

**Herbert Jehle,** Berichtigungen und Bemerkung zur Arbeit: Zur allgemeinen-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen. (Eingegangen am 11. Mai 1936) . . . . . 717

**H. Kurzke** und **J. Rottgardt,** Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Einkristallflächen verschiedener Orientierung. I. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1936) . . . . . 718

**Bengt Edlén,** Die optischen $L$-Spektren des Chlors, Cl VIII, Cl IX, Cl X und Cl XI. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1936) . . . . . 726

**F. S. Wang,** Über die erweiterte Thomas-Fermi-Methode bei Atomkernen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1936) . . . . . 734

**J. Barnóthy** und **M. Forró,** Meteorologisch-magnetische Einflüsse auf die Ultrastrahlungsintensität aus Dauerregistrierungen mit Koinzidenzanordnungen. I. (Vorgelegt am 11. Mai 1936 der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.) (Eingegangen am 12. Mai 1936) . . . . . 742

**Karl Papello,** Zur Frage der Lichtfortpflanzung in bewegten Substanzen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1936) . . . . . 754

**Hermann Lorenz,** Über ein Verfahren zur Messung kleiner und zeitlich rasch einander folgender Gasvolumina. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1936) . . . . . 761

**H. Hermann,** Koordinatenfreie Herleitung des wellenmechanischen Schwerpunktsatzes. (Eingegangen am 24. März 1936) . . . . . 770

**Nils Ryde,** Über den Stark-Effekt am Neon. Bemerkung zu einer gleichnamigen Mitteilung von W. Steubing und H. Kindler. (Eingegangen am 4. April 1936). . . . . 771

**W. Steubing** und **H. Kindler,** Erwiderung auf vorstehende Bemerkung des Herrn Nils Ryde. (Eingegangen am 7. Mai 1936) . . . . . 773

Autorenregister . . . . . 774

Namenregister für Band 96 bis 100 . . . . . 777

# Über Durchschlag und Gasentladung.

Von **W. Rogowski** in Aachen.

Mit 29 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1936.)

Des Zusammenhanges wegen wird zunächst kurz an die Theorie des Durchschlags ohne Berücksichtigung von Raumladungen erinnert. Darauf wird ausführlicher die neuere Theorie des Durchschlags mit Berücksichtigung von Raumladungen behandelt. Schließlich werden die Beziehungen zwischen Durchschlag und Gasentladung dargelegt.

In den letzten zehn Jahren hat sich unsere Kenntnis über Durchschlag und Gasentladung vertieft. Über einen Teil der Ergebnisse ist bereits in zusammenfassender Form berichtet worden[1]). Wenn hier dazu das Wort ergriffen wird, so geschieht es deshalb, weil eine Ergänzung nicht hinausgeschoben werden sollte. Weiter scheint mir eine kurze Darstellung dessen, was sich als wertvoll herausgestellt hat, auch heute noch erwünscht. Dabei wird sich von selbst Gelegenheit ergeben, gewisse Fragen unseres Problems, z. B. die Durchschlagszeit, die Durchschlagsstufe, den Eintritt von Temperaturionisierung befriedigender zu klären als dies bisher geschehen konnte. Im Schrifttum der letzten Zeit bestehen bei den einzelnen Bearbeitern merkliche Verschiedenheiten in der Auffassung des Durchschlagsvorgangs fort. Die vorliegende Arbeit will sie offen darlegen, die vorgebrachten Gründe gegeneinander abwägen und auch dadurch zur Klärung beitragen. Auch auf die geschichtliche Entwicklung unseres Problems werden wir eingehen, über die sich, wie mir scheint, irrtümliche Auffassungen in der Literatur festzusetzen beginnen.

## I. Durchschlag ohne Berücksichtigung der Raumladung.

### *1. Grundlage.*

Townsend gelangte zu seiner Durchschlagstheorie durch Betrachtung des dunklen Vorstromes $i$, für den er bekanntlich bei ebenen Elektroden den Ausdruck abgeleitet hat[2]):

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha L_0}}{1 - \gamma (e^{\alpha L_0} - 1)}. \tag{1}$$

[1]) R. Seeliger, Gasentladungen, 2. Aufl., Leipzig, Barth, 1934; H. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen Bd. I u. II, Berlin, Springer, 1932 u. 1934; A. v. Hippel, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften Bd. XIV, Berlin, Springer, 1935, 79. — [2]) J. S. Townsend, Handbuch der Radiologie I. Wir beschränken uns auf reine Oberflächenionisierung der positiven Ionen. Die Volumionisierung ist sicherlich in gewissen Fällen nicht zu vernachlässigen, doch genügt obige Vereinfachung für die Betrachtung des Grundsätzlichen.

$i_0$ Ausgangsstrom an der Kathode, $\alpha$ Ionisierungskoeffizient der Elektronen, $\gamma$ Oberflächenionisierungskoeffizient der positiven Ionen, $L_0$ Elektrodenabstand. Dieser Strom wird formelmäßig unendlich, wenn die Feldstärke $E$ (oder die Spannung $U$) so groß werden, daß die zugehörigen Funktionen $\alpha = F(E)$ und $\gamma = f(E)$ in der Beziehung stehen:

$$\gamma\,(e^{\alpha L_0} - 1) = 1. \tag{2}$$

Der Formel (1) liegt das physikalische Bild zugrunde, daß Elektronen in regelmäßigen Zeitintervallen die Kathode infolge Fremdionisierung verlassen ($i_0$). Sie ionisieren im Gasraum, wachsen an Zahl lawinenhaft an und rufen positive Ionen hervor, die beim Aufprall an der Kathode wiederum neue Elektronen auslösen. Auch diese durch Eigenionisierung der Entladung freigewordenen Kathodenelektronen vollführen ihren Lawinenlauf und tragen zur Erhöhung der Ionisierung im Gasraum bei. Es treiben sich somit negative und positive Ionisierung gegenseitig empor. Bei hinreichend niedrigen Spannungen strebt dies Emportreiben einem Beharrungszustande zu[1]). In diesem Falle bleibt der dunkle Vorstrom $i$ endlich. Bei genügend hoher Spannung muß aber einmal der Fall eintreten, bei dem dies Emportreiben nicht mehr zur Ruhe kommt und der Strom über alle Grenzen wächst. Dies entspricht dem Fall des Bestehens der Gleichung (2).

*2. Gleichgewichtslage. Instabiles Anwachsen oberhalb der Gleichgewichtslage.*

Werden nicht viele Elektronen, sondern wird nur ein einziges Mal ein einzelnes Elektron an der Kathode ausgelöst, so kann dies bei passender Höhe der Feldstärke durch Stoßionisierung positive Ionen und nach einem gewissen Zeitabschnitt durch deren Aufprall an der Kathode wieder ein neues Elektron erzeugen usf. Die Entladung reißt nun nicht mehr ab. Sie hält sich grade im Gleichgewicht. Gleichung (2) legt diese Gleichgewichtslage fest. Steigern wir die Feldstärke über den durch Gleichung (2) festgelegten Wert, so steigen Ionisierung und Strom nunmehr instabil an. Verkleinern wir die Feldstärke, so reißt die Entladung ab.

*3. Niedriger und hoher Druck.*

Die Betrachtungen Townsends bezogen sich im wesentlichen auf niedrige Drucke. Die Übertragung auf höhere Drucke ist durch Schumann[2]) erfolgt. Es wirkte überraschend, als Schumann eine Reihe von empirischen Beziehungen als Näherungen der Theorie nachweisen konnte.

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 499, 1926. — [2]) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchsfeldstärke Berlin, Jul. Springer, 1923.

Allerdings erfolgt bei Schumann die *Übertragung auf hohen Druck nicht mit Hilfe des Ähnlichkeitsgesetzes*, sondern es werden die Durchschlagswerte bei homogenem Feld und Atmosphärendruck dazu benutzt, passende Ansätze für die Ionisierungskoeffizienten bei hohem Druck zu formulieren. Praktisch läuft dies darauf hinaus, daß bei hohem Druck in Anlehnung an die Townsendsche Theorie die Ergebnisse des ebenen Feldes auf nicht ebene Felder übertragen werden.

Hiermit schließt ein erster Abschnitt ab. Die theoretische Betrachtung befaßt sich auf dieser Stufe ausschließlich mit dem *statischen* Durchschlag. Das zugehörige Feld wird als unverzerrt betrachtet. Raumladungen spielen bis dahin in der Theorie des Durchschlags beim ebenen Problem noch keine Rolle [1]).

## II. Durchschlag mit Berücksichtigung der Raumladung.

### *4. Der Durchschlag bei Stoßspannung und Townsends raumladungslose Theorie.*

Der zweite Abschnitt wird, soweit ich sehe, durch eine Arbeit von mir eingeleitet. Ich stellte 1926 die in der Literatur bekannten experimentellen Ergebnisse über Durchschlag bei *Stoß* zusammen [2]). Nach ihnen sollten sich die Durchschlagsspannungen auch noch bei Stoßzeiten von $10^{-6}$ bis $10^{-7}$ sec und *Schlagweiten von der Größenordnung eines Zentimeters nicht von dem statischen Wert unterscheiden*. Ich wies nach, daß diese Versuchsergebnisse mit der vorhin beschriebenen und der Formel (1) zugrunde liegenden Anschauungsweise von dem gegenseitigen Emportreiben von Elektronen- und positiver Ionisierung nicht verträglich sein können. Denn bei der statischen Durchschlagsspannung wird der Hauptteil der positiven Ionen an der Anode gebildet. Bevor diese an der Kathode eintreffen, Nachlieferungselektronen auslösen und die selbständige Entladung einsetzen kann, vergehen bei der langsamen Beweglichkeit positiver Ionen Zeiten von etwa $10^{-5}$ sec bei Schlagweiten von 1 cm und Atmosphärendruck. Diese Zeiten sind 10 bis 100mal länger als die beobachteten Durchschlagszeiten. Diese Kritik hat sich als berechtigt erwiesen. Sie hat den Anstoß zu intensiver Forschung gegeben, die nicht nur zu einer vertieften Auf-

[1]) Damit soll nicht gesagt sein, daß Townsend nicht bereits sein Augenmerk auf die Raumladung gerichtet hätte. Im Gegenteil, er hat sich in einer Reihe von Kapiteln (a. a. O.) eingehend mit ihr befaßt. Indessen ist er nicht dazu gekommen, ihr eine Wirkung auf das Durchschlagsproblem einzuräumen. Daß beim homogenen Feld bis zum Durchschlag das Feld praktisch unverzerrt das statische sei, wird vielfach bis 1926 im Schrifttum behauptet. — [2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 496, 1926.

fassung des Durchschlagsproblems, sondern auch zu neuer Erkenntnis bei der Gasentladung geführt hat.

Den Ausweg aus der vorhin aufgedeckten Schwierigkeit suchte ich über die Raumladung und diese hat sich auch als wesentliche Ursache herausgestellt.

*5. Bildung der Raumladung. Stillstehende Ionen. Abwandernde Elektronen.*

Wie bildet sich die Raumladung? Hierüber liegen im Schrifttum folgende Beiträge vor:

*1926.* Gegeben sei eine dauernd bestrahlte Funkenstrecke. Elektrodenabstand $l_0$ (Fig. 25). $u_-$ sei die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen. Man betrachte den Zeitabschnitt $0 < t < \frac{l_0}{u_-}$. Die Zeitzählung beginne unmittelbar nach Anlegen einer ideal steilen Stoßspannung. Alsdann läuft ein lawinenförmig ansteigender Elektronenzug von der Kathode zur Anode. Was geschieht in dieser kurzen Zeitspanne mit den positiven Ionen? Sie kommen, wie ich 1926 ausführte, nachdem sie durch die herüberstreichende Elektronenlawine gebildet sind, da ihre Geschwindigkeit klein im Verhältnis zu der der Elektronen ist, *praktisch nicht vom Fleck (stillstehende Raumladung)*[1]). Es ist in derselben Literaturstelle weiter diskutiert, was erfolgt, wenn in der darauffolgenden Zeitspanne die positiven Ionen *unbeweglich an Ort und Stelle stehenbleiben* und die Elektronen nunmehr an der Anode abgeführt werden: Es steigt die Dichte der an Ort und Stelle stillstehenden Ionen nach und nach ins Unendliche[2]).

*1928* wird das Problem der Raumladungsbildung von Slepian[3]) aufgegriffen. Statt dauerbestrahlter Funkenstrecke wird der Fall eines einzigen an der Kathode ausgelösten Elektrons verfolgt. Auch Slepian beschreibt die von der Elektroneneinzellawine auf ihrem Lauf zurückgelassene Raumladung. Auch bei ihm wird die *positive Raumladung* im Vergleich zu der Elektronenlawine als *stillstehend* angenommen. Bei Slepian erscheint auch die positive Raumladung, die bei mir noch zu niedrig eingeschätzt wurde, zum erstenmal in richtiger Größe, indem bei ihm der Ionisierungskoeffizient der Elektronen nach dem Ähnlichkeitsgesetz umgerechnet wird.

[1]) W. Rogowski, a. a. O. Man vgl. S. 503 u. 504. — [2]) Auch die Bildung der Raumladung bei Wanderung der Ionen, die für das Selbständigwerden der Entladung von Bedeutung ist, wird daselbst diskutiert. — [3]) I. Slepian, Electrical World (1) **91**, 761, 1928.

Mit den genannten beiden Arbeiten ist im Schrifttum der Gedanke, daß sich die positive Raumladung noch während des Durchlaufens der ersten Elektronenlawine bildet, sowohl für die dauernd bestrahlte Funkenstrecke wie für das Einzelelektron bekannt. Die Verteilung wird richtig angegeben. Auch die Größe.

*1935* hat auch v. Hippel die eben angegebene Bildung der positiven Raumladung beschrieben, als grundlegend für das Verständnis der neueren

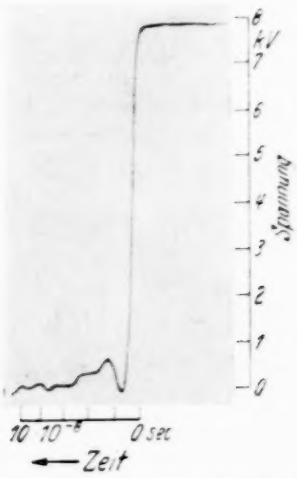



Fig. 1. Statischer Durchschlag in Luft. Druck 1500 Tor.




Fig. 2. Leuchterscheinung $10^{-7}$ sec nach dem Durchschlag. Luft. Druck 14 Tor. 100 Durchschläge. Elektrodenabstand 3 mm.

Durchschlagstheorie hingestellt und im Anschluß hieran interessante Betrachtungen über Entladungsvorgänge im inhomogenen Feld mitgeteilt. Freilich ist bei ihm der geschichtliche Werdegang bereits in Vergessenheit geraten[1]).

[1]) A. v. Hippel. Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **14**. 79. 1935. — An dieser Stelle muß auch auf die Toeplerschen Arbeiten hingewiesen werden, in denen bereits 1922 die Bedeutung der Raumladung für Gasentladungen im *inhomogenen* Feld, die unter stoßartigen Überspannungen vor sich gehen, erkannt ist. Daselbst wird auch die Bildung der Raumladung bei Stoßionisierung durch Abwanderung der freigewordenen Träger und die zugehörige Feldumbildung beschrieben (vgl. den zusammenfassenden Bericht, Arch. f. Elektrotechn. **10**. 159. 1922). Inzwischen hat Herr F. Koppelmann (ZS. f. techn. Phys. **16**. 141. 1935) noch auf die Arbeit von P. O. Pedersen (Teknisk Tidskrift 1923, S. 174) hingewiesen. Pedersen betrachtet nicht wie ich die für das Selbständigwerden der Entladung erforderliche Zeit bei Voraussetzung statischer Durchschlagsspannung, sondern die *Funkenverzögerung* bei Stoß und starken Überspannungen. Er hat bereits 1923 ausgesprochen, daß sogar diese von ihm gemessenen geringen Werte der Verzögerung sich *nicht* durch die *raumladungslose* Townsendsche Durchschlagstheorie erklären lassen (vgl. ähnliche Betrachtungen bei W. Rogowski, a. a. O., 1926, S. 508). Auch P. O. Pedersen hat den Ausweg über die Raumladung gesucht und die Bildung der Raum-

### 6. *Experimenteller Nachweis über den Zusammenhang von Durchschlag, Raumladung und Glimmentladung.*

Bereits 1928 war es mir und meinen Mitarbeitern gelungen, die entscheidende Phase des Durchschlags, das ist die Spannungssenkung, kathodenoszillographisch aufzunehmen[1]). Ich zeige hier ein in späterer Zeit aufgenommenes Oszillogramm (Fig. 1). Auch hatten wir die Lichtverteilung, die sich bei kurzdauernden Spannungsstößen ($10^{-7}$ sec) und niedrigen Drucken einstellt, photographisch festgehalten und die charakteristischen Leuchterscheinungen der Glimmentladung gefunden (Fig. 2). Es konnte daher 1928 überzeugend nachgewiesen werden: Durchschlag, Aufbau von Raumladungen und Entstehen der Glimmentladung sind ein und derselbe Vorgang[2]).

### 7. *Verstärkung der Elektronenionisierung durch Raumladewirkung.*

Beim Studium der Raumladungswirkung trat nun nach und nach der Gedanke klar ins Bewußtsein, daß die Raumladung und die durch sie bewirkte Feldverzerrung die Elektronenionisierung begünstigen könne. *1926*[3]) brachte ich zum Ausdruck, daß in den Werten der positiven Ionisierung, die Townsend eingeführt hatte, um einen höheren als exponentiellen Anstieg des dunklen Vorstroms zu begründen, eine gemischte Wirkung von ionisierender Wirkung positiver Ionen und Raumladung zum Ausdruck kommen könne[4]). Slepian (a. a. O.) berechnet *1928* die Feldverzerrung beim Durchlaufen der ersten Elektronenlawine und gibt an, daß diese Feldverzerrung die Elektronenionisierung erhöhe. *1929* weist Loeb[5]) darauf hin, daß das von der Kathode sich loslösende zweite, dritte

---

ladung genau so beschrieben, wie dies bei mir und Slepian der Fall ist. Was die Höhe der Raumladung anbelangt, so hat Pedersen seinen Betrachtungen Überspannungen zugrunde gelegt, bei denen sich für $e^{\alpha L_0}$ rein formelmäßig Werte von $10^{56}$ ergeben, die er mit Recht als zu groß ablehnt. Seine Schätzung auf den $10^{-40}$ten Betrag des berechneten Wertes konnte indessen nicht überzeugend wirken. Die Arbeit Pedersens ist unbeachtet geblieben. Es war daher notwendig, daß nochmals überzeugend *und mit allem Nachdruck* die Grenzen der raumladungslosen Townsendschen Durchschlagstheorie dargelegt wurden, und dies ist in meiner Arbeit 1926 unabhängig von Pedersen erfolgt.

[1]) W. Rogowski, E. Flegler u. R. Tamm, Arch. f. Elektrotechn. **18**, 507, 1927; W. Rogowski u. R. Tamm, ebenda **20**, 625, 1928. — [2]) W. Rogowski u. R. Tamm, Arch. f. Elektrotechn. **20**, 630, 1928, daselbst weitere Bilder. Man vgl. ähnliche Aufnahmen bei Pedersen, a. a. O. W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **20**, 105 u. 106, 1928. — [3]) W. Rogowski, a. a. O. 1926; vgl. S. 507. — [4]) Dieser Ansicht hat sich 1935 auch Herr v. Hippel angeschlossen (ZS. f. Phys. **97**, 458, 1935); vgl. auch Fußnote Schluß von Abschnitt 12. — [5]) L. B. Loeb, Science, Mai 1929, S. 509.

und folgende Elektron in dem durch Raumladungen verzerrten Feld die Leitfähigkeit des Entladungsweges weiter verbessere. Besonders klar wird die Begünstigung der Elektronenionisierung durch Raumladung in der Arbeit von Franck und v. Hippel[1]) 1929 herausgearbeitet.

### 8. *Was gehört zur Erklärung des Durchschlags?*

1. Es muß begründet werden, daß die Entladung in die selbständige Form übergeht. Ohne Nachweis der Verselbständigung der Entladung, ohne Nachweis der Eigenionisierung, die immer wieder neue Elektronen von der Kathode her nachliefert, bleibt eine Durchschlagstheorie unbefriedigend.

2. Es muß begründet werden, daß sich der Ionisierungsherd, der sich nach der raumladungslosen Townsendschen Theorie hauptsächlich an der Anode befindet, während des Durchschlagsvorgangs nach der Kathode verlegt (vgl. Fig. 2).

3. Es muß erklärt werden, daß trotz Absinkens der Spannung ein erhöhter Strom fließen kann. Denn die charakteristische Eigenschaft, durch die sich im Oszillogramm (Fig. 1) der Durchschlag offenbart, besteht gerade in *Spannungssenkung bei gleichzeitiger Stromsteigerung.*

4. Es müssen die kurzen Zeiten von rund $10^{-8}$ sec begründet werden, in denen sich nach dem Oszillogramm die Spannungssenkung beim Durchschlag vollzieht.

Von den vier Gesichtspunkten erklärt die raumladungslose Townsendsche Theorie befriedigend die Forderung 1. Sie versagt besonders gegenüber der Forderung 3, da bereits etwas unterhalb der statischen Durchschlagsspannung alle Stromsteigerungen zur Ruhe kommen.

### 9. *Erklärung des Stoßdurchschlags bei Franck und v. Hippel.*

Bei Erklärung des Stoßdurchschlags für Schlagweiten von der Größenordnung eines Zentimeters hatte sich die Schwierigkeit herausgestellt, das Selbständigwerden der Entladung und die Entstehung neuer Nachlieferungselektronen an der Kathode in Zeiten von $10^{-6}$ bis $10^{-7}$ sec nach Anlegen der statischen Durchschlagsspannung bei der geringen Beweglichkeit der positiven Ionen zu begründen. v. Hippel und Franck sagen nun in ihrer Arbeit 1929, diese Nachlieferungselektronen entstehen beim Stoßdurchschlag zunächst auch gar *nicht durch Eigen-, sondern durch Fremdionisierung.* Sie nehmen daher an, es lösen sich nacheinander eine Reihe von Elektronen

[1]) J. Franck u. A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **57**, 696, Oktober 1929.

durch Fremdionisierung von der Kathode ab. Noch *während des steilen Abfalles der Spannung im Oszillogramm* (Fig. 1) soll sich nach Franck und v. Hippel infolge Verstärkung der Elektronenionisierung durch Raumladung der Strom außerordentlich hoch steigern und so der Durchschlag zustande kommen. Diese Vorstellung kann in gewissen Fällen (siehe Abschnitt 11) die Verlegung des Ionisierungsherdes von der Anode weg nach der Kathode hin in kurzer Zeit erklären. Das Hauptbedenken besteht aber darin, daß die Entladung während des ganzen Durchschlagsvorgangs *unselbständig* bleibt. *Die Geschwindigkeit des Zusammenbruchs der Spannung wird von der Stärke der Bestrahlung (Zahl der Fremdelektronen) abhängig gemacht*, was, bisher wenigstens, der Erfahrung widerspricht und nur in außergewöhnlichen Fällen zutreffen kann. Die Raumladung kann die Elektronenionisierung in gewissen Fällen zweifellos erhöhen, der Spannungsabfall (vgl. das Oszillogramm Fig. 1) setzt aber die Ionisierung wiederum außerordentlich stark herab. Was bei diesen sich widerstreitenden Einflüssen überwiegt, bleibt bei Franck und v. Hippel unbestimmt. Ob die Ionisierung durch positive Ionen, die doch die Entladung erst selbständig machen kann, bereits in den im Oszillogramm beobachteten kurzen Zeiten zur Wirkung kommt, bleibt bei Franck und v. Hippel zweifelhaft. Von einer befriedigenden Erklärung kann somit nicht gesprochen werden (vgl. auch Fußnote Abschnitt 26b), wenn auch ein gewisser Fortschritt erkennbar ist (vgl. auch Abschnitt 7)[1]).

### *10. Ähnlichkeitsgesetz und Atmosphärendruck.*

In der geschichtlichen Entwicklung unseres Problems verdient auch die 1929 erschienene Arbeit von Paavola genannt zu werden[2]). Sie befaßt sich mit der Frage, ob die Umrechnung der $\alpha$-Werte (des Elektronenionisierungskoeffizienten) von niedrigem Druck auf Atmosphärendruck nach

[1]) Das wird hier alles nicht zum erstenmal vorgetragen, sondern findet sich bereits ausführlicher Arch. f. Elektrotechn. **24**, 679, 1930; **25**, 551, 594, 595, 1931, wo die Anschauungen des Herrn v. Hippel in den Gang der geschichtlichen Entwicklung gestellt, Vorzüge und Schwächen eingehend diskutiert und mit meinen Ergebnissen verglichen werden. Diese Darlegungen genügen für die Beurteilung jedem Leser, nur nicht Herrn v. Hippel, der (Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **14**, 80, 1935) behauptet, dem Arch. f. Elektrotechn. eine Abgrenzung nicht entnehmen zu können. Auch überschätzt Herr v. Hippel seine Anschauungen, wenn er daselbst meint, diese seien im Arch. f. Elektrotechn. übernommen und ausgebaut worden. Die im Archiv erzielten Fortschritte konnten erst durch Loslösung von den v. Hippelschen Anschauungen gewonnen werden (vgl. auch Abschnitt 5, 7, 11 und folgende, wie die Fußnoten Abschnitt 16, 17, 26b, 31; Abschnitt 29 und 32). — [2]) M. Paavola, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 443, 1927.

dem Ähnlichkeitsgesetz gerechtfertigt ist oder nicht. Da die Größe der Raumladung exponentiell von $\alpha$ abhängt, so kann bereits ein mäßiger Fehler in $\alpha$ die Raumladung um mehrere Größenordnungen beeinflussen. An Hand des Schrifttums läßt sich leicht nachweisen, daß gerade hier eine Hauptquelle der Unsicherheit lag. Paavola hat auf meine Anregung hin zuerst nach dem Townsendschen Verfahren die $\alpha$-Werte für Atmosphärendruck gemessen und nachgewiesen, daß das Ähnlichkeitsgesetz tatsächlich mit befriedigender Genauigkeit von niedrigem Druck bis zu Atmosphärendruck gilt. Seine Ergebnisse sind von Masch[1]), Hellmann[2]) und Sanders[3]) bestätigt und erweitert worden.

*11. Schwächung der Elektronenionisierung durch Raumladung. Raumladewirkung abhängig von der Krümmung der Ionisierungskurve.*

Für die Beurteilung der Elektronenionisierung ist grundlegend das Integral

$$I_- = \int_0^{L_0} \alpha \, \mathrm{d}\, x,$$

$x$ Weglänge, $L_0$ Gesamtweg, $\alpha = F(E) = f(x)$ Ionisierungskoeffizient der Elektronen (Fig. 3). Dieses Integral gibt die Anzahl der Ionisierungsakte an, die ein der Kathode entspringendes Elektron auf seinem Wege zur Anode vollführt. Ich untersuchte *1930*, ausgehend von einem homogenen Feldbereich der Feldstärke $E_0$ ($\alpha_0$ zugehöriger Ionisierungskoeffizient), den Wert dieses Integrals für kleine Feldänderungen $\Delta E$ ($E = E_0 + \Delta E$) unter der Voraussetzung konstanter Spannung (vgl. Fig. 4):

$$U = \int_0^{L_0} E \, \mathrm{d}\, x = \text{const}.$$

Ich erkannte, daß mit der Näherung

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\mathrm{d}\,\alpha}{\mathrm{d}\,E}\right)_0 \Delta E$$

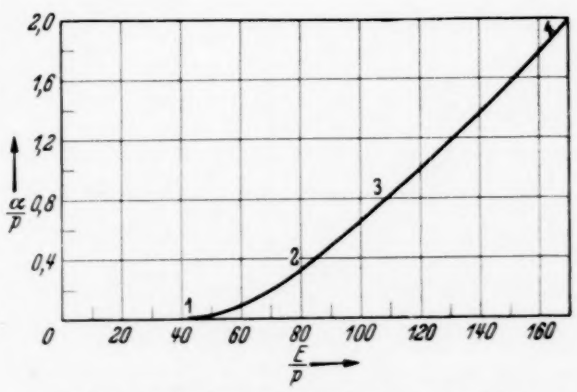



Fig. 3a. Ionisierungskoeffizient $\alpha$ der Elektronen. Luft. a) Niedrige Feldstärke.

der Wert des Integrals $I_-$ bei $U = \text{const}$ ungeändert bleibt. Erst bei Berücksichtigung der Glieder zweiter Ordnung:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\mathrm{d}\,\alpha}{\mathrm{d}\,E}\right)_0 \Delta E + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2\,\alpha}{\mathrm{d}\,E^2}\right)_0 (\Delta E)^2$$

[1]) K. Masch, ZS. f. Phys. **79**, 672, 1932. — [2]) R. Hellmann, ebenda **91**, 556, 1934. — [3]) S. H. Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, 1932; **44**, 1020, 1934.

ergeben sich Änderungen $\Delta I_-$ von $I_-$. *Der Einfluß der Raumladung auf die Elektronenionisierung (Änderungen von $I_-$) hängt von der Krümmung der Kurve des Ionisierungskoeffizienten (vom zweiten Differentialquotienten) (siehe Fig. 3) ab.* Ist die Krümmung positiv und groß, so ist $\Delta I_-$ positiv und groß. Wir kommen so ausgesprochen zu den Ergebnissen des Abschnitts 7 zurück (Gebiet 1, 2, Fig. 3). Ist die Krümmung gering (Gebiet 2, 3), so tritt daselbst die Vergrößerung der Elektronenionisierung durch Raumladung an Bedeutung zurück. Im Wendepunkt 4 verschwindet der Raumladeeinfluß völlig. In dem darauffolgenden Gebiet (5, 6) wird die Krümmung negativ. *Hier liegt keine Verstärkung der Elektronenionisierung, sondern eine Schwächung durch Raumladung vor.* Dieser einfache Gedankengang [1]) hat sich für die weitere Entwicklung als fruchtbar erwiesen. Er bewies überzeugend, daß bei Ausgangsfeldstärken, die dem Wendepunkt der Ionisierungskurve (Punkt 4, Fig. 3) entsprechen oder höher liegen, eine Verstärkung der Elektronenionisierung durch Raumladung bei der Durchschlagserklärung überhaupt auszuscheiden hat. Diese Ausgangsfeldstärken finden sich beim Durchschlag etwas oberhalb des Durchschlagsminimums vor. Experimentell verläuft der Durchschlag hier aber nicht anders als bei größeren Schlagweiten. Die Vorstellung von der Vergrößerung der Elektronenionisierung durch Raumladung konnte daher bestenfalls nur einen Teil, bestimmt aber nicht den Hauptteil des Durchschlagsphänomens treffen.

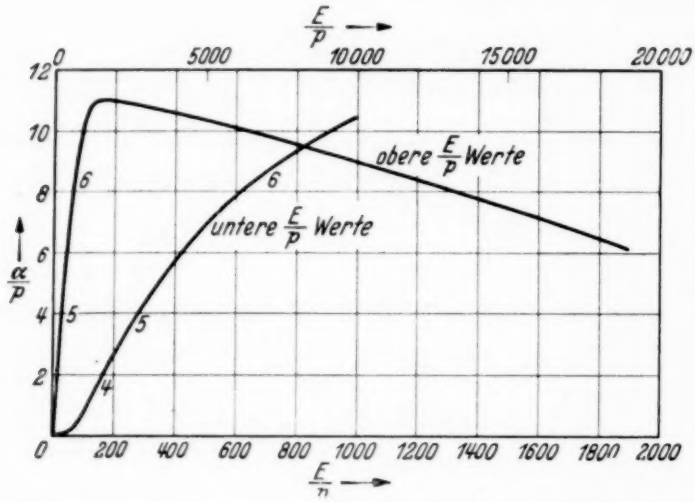



Fig. 3b. Mittlere und große Feldstärke. Bei der Raumladewirkung kommt es auf die Krümmung der $\alpha$-Kurve an.

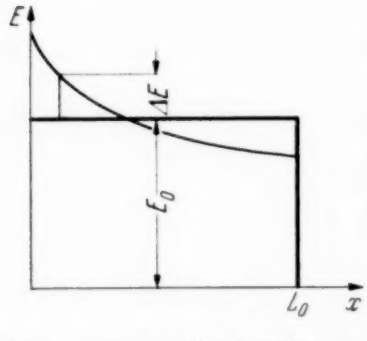



Fig. 4. ——— Ursprüngliche Feldverteilung. ——— Geänderte Feldverteilung.

$$U = \int_0^{L_0} E \, \mathrm{d}x = \text{const.}$$

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **24**, 679, 1930; W. Rogowski, Phys. ZS. **33**, 800, 1932; H. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen **2**, 52, 1934.

Während bisher sämtliche in Abschnitt 7 genannten Forscher einschließlich Franck und v. Hippel lediglich eine Verstärkung der Elektronenionisierung durch Raumladung kennen, wird hier nachgewiesen und für die Durchschlagserklärung nutzbar gemacht, daß diese Anschauung nur eine Teilerkenntnis ist, die beim Wendepunkt der Ionisierungskurve ihre Gültigkeit verliert, und daß umgekehrt oberhalb dieses Wendepunktes die Raumladung die Elektronenionisierung mehr oder weniger schwächt. Dies ist auch die Stelle, wo der von mir bei der Durchschlagserklärung verfolgte Weg sich von dem Weg der anderen in Abschnitt 7 genannten Forscher getrennt hat.

### *12. Verstärkung und Schwächung der Ionisierung der positiven Ionen durch Raumladung. Feldverzerrung und Gleichgewichtsbedingung. Folgerung für die Messung der positiven Ionisierung.*

Es mußte somit, wenn man in der Durchschlagserklärung weiter kommen wollte, noch ein neuer Gedanke hinzutreten. *Dieser besteht darin, daß die Raumladung nicht nur die Elektronenionisierung, sondern auch die positive Ionisierung verstärken und schwächen kann*[1]).

*a) Volumenionisierung.* Wenn wir lediglich Volumenionisierung berücksichtigen, so ist für die positive Ionisierung entscheidend das Integral $I_+ = \int_0^{L_0} \beta \, \mathrm{d}\, x$ ($\beta$ positiver Volumenionisierungskoeffizient), das die Zahl der Ionisierungsakte eines an der Anode entspringenden positiven Ions auf seinem Lauf zur Kathode mißt. Man überzeugt sich leicht auf demselben Wege wie in Abschnitt 11, daß die Wirkung der Raumladung auf die positive Ionisierung ebenfalls von der Krümmung der Kurve des Ionisierungskoeffizienten $\beta$ der positiven Ionen abhängt. Auch hier sind Gebiete (vgl. Fig. 5) positiver und negativer Krümmung zu unterscheiden, die dem Gebiete von Verstärkung und Schwächung der positiven Ionisierung durch Raumladung entsprechen. *Doch reicht das Gebiet, in dem Verstärkungen der positiven Ionisierung erfolgen, bis zu wesentlich größeren Feldstärken wie bei der Elektronenionisierung.* Das Gebiet, in welchem eine Schwächung der positiven Ionisierung erfolgt, beschränkt sich im allgemeinen auf so hohe Feldstärken, die gewöhnlich keine Bedeutung für die normalen Durchschlagsvorgänge haben. Es genügt daher, wenn wir zwei Gebiete unterscheiden: Gebiet I (kleine Feldstärken), in dem sowohl die Elektronen- wie die positive Ionisierung eine Verstärkung durch Raumladung erfahren

[1]) W. Rogowski, a. a. O., 1930.

(Grenze Wendepunkt 4 in Fig. 3) und Gebiet II (höhere Feldstärken), in dem die Raumladung die Elektronenionisierung bereits schwächt, die positive Ionisierung aber immer noch verstärkt.

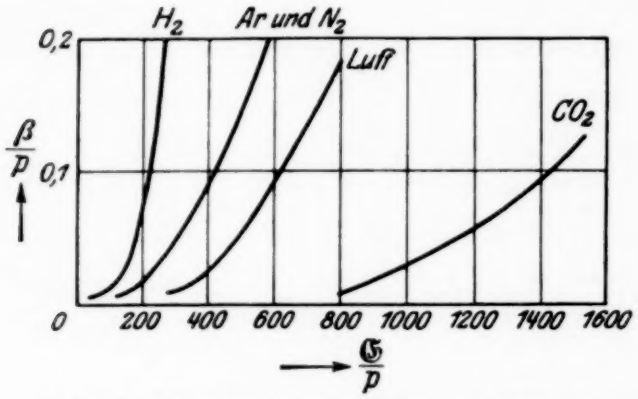



Fig. 5. Volumionisierungskoeffizient $\beta$ der positiven Ionen. Die Wirkung der Raumladung auf die positive Ionisierung hängt von der Krümmung obiger Kurven ab.

*b) Oberflächenionisierung.* Bei reiner Oberflächenionisierung der positiven Ionen liegt der Fall etwas anders. Denn diese durch $\gamma$ gekennzeichnete Art der Ionisierung hängt nicht von einem Integral der bisher betrachteten Art ab, sondern kann näherungsweise der Aufprallenergie der positiven Ionen an der Kathode zugeordnet werden[1]). Sie steigt dauernd mit der Raumladung und der Feldzusammenschnürung an, solange diese nicht die freie Weglänge eines Ions erreicht. Auch in diesem Falle bleibt dieselbe Unterscheidung der Gebiete I und II (vgl. oben) gerechtfertigt.

*Wie wirken sich nun Feldverzerrungen bei der Gleichgewichtsbedingung aus?* In Gleichung (2) kommt die Elektronenionisierung, die allgemein durch das Integral $\int_0^{L_0} \alpha\, dx$ zum Ausdruck kommt, durch den Wert $\alpha L_0$ zur Geltung. Der Wert dieses Integrals bleibt nach Abschnitt 11 bei kleinen Feldverzerrungen *in erster Linie ungeändert*. Erst größere Feldverzerrungen können die Elektronenionisierung verstärken oder schwächen. Dies ist bei der positiven Ionisierung wesentlich anders. Bei reiner Oberflächenionisierung tritt *sofort* auch bei kleinen Feldverzerrungen, *wenn die Kathodenfeldstärke dabei wächst*, eine entsprechende Erhöhung des Wertes $\gamma$ auf, da dieser praktisch der Kathodenfeldstärke $E_k$ zuzuordnen ist. Bleibt die Spannung $U$ trotz Feldverzerrung konstant, so steigt die rechte Seite von (2) infolge dieser Erhöhung der positiven Ionisierung sofort über 1 heraus. Um sie wieder auf 1 herabzudrücken, wie es die Gleichgewichtsbedingung (2) verlangt, muß eine gewisse Herabminderung der durchschnittlichen Feldstärke, also der Spannung erfolgen. *Wachsende Feldverzerrung, d. h. wachsen-*

[1]) Näheres H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Phys. **12**. II. Aufl., S. 131ff.: H. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen I. S. 115.

*der Strom, hat daher immer abfallende Spannung zur Folge (fallende Charakteristik)*. Und zwar hat man zu setzen:

$$U = U_D - C_{1+} j$$

($U_D$ Durchschlagsspannung, $j$ Stromdichte). Die Konstante $C_{1+}$ hat den Wert

$$C_{1+} = \frac{2\pi L_0^{5/2}}{U_D^{1/2} k_+ \left[\frac{c_2 L_0}{U_D} + 1\right]},$$

$c_2$ Stoletow-Konstante, $k_+$ „Beweglichkeit" der positiven Ionen (vgl. Formel 16a).

Die entsprechende Konstante $C_{1-}$ fürdie Elektronenionisierung hat nach Abschnitt 11 den Wert Null. Erst bei stärkeren Verzerrungen treten quadratische Glieder in $j$ auf, die nicht nur von der Änderung der positiven, sondern auch der Änderung der negativen (Elektronenionisierung) mit der Raumladung herrühren. Man hat alsdann zu schreiben:

$$U = U_D - C_{1+} j - (C_{2+} + C_{2-}) j^2.$$

$C_{2+}$ ist immer positiv. Bei $C_{2-}$ trifft dies nur zu, wenn die Ausgangsfeldstärke unter der Wendepunktsfeldstärke liegt. Im anderen Falle wird $C_{2-}$ negativ. Dies gilt nicht nur für reine Oberflächenionisierung, sondern auch für die positive Volumenionisierung. Denn für die Auswirkung dieser Art Ionisierung in der Gleichgewichtsbedingung kommt es nicht nur auf die Gesamtzahl der Ionisierungsakte auf dem Wege von Anode zur Kathode, sondern besonders auf die *in Kathodennähe erfolgenden Ionisierungen* an und auch diese hängen, wie die Oberflächenionisierung, im wesentlichen nur von der Kathodenfeldstärke ab. Die linke Seite der Gleichgewichtsbedingung (2) wird somit durch die Einwirkung der Feldverzerrung auf die positive Ionisierung stärker beeinflußt als durch die Einwirkung auf die Elektronenionisierung.

Wir ziehen hier gleich eine Nutzanwendung. In Abschnitt 7 war mitgeteilt, daß die von Townsend angegebenen Werte des positiven Ionisierungskoeffizienten, die sich aus dem überexponentiellen Anstieg des dunklen Vorstroms ergeben, infolge Raumladewirkung zu hoch gemessen werden. Dies ist in allen Fällen richtig. Doch ist diese Erhöhung in erster Linie der *Einwirkung der Raumladung auf die positive Ionisierung zuzuschreiben* (Einfluß 1). Darüber lagert ein zweiter Einfluß, der erst bei größeren Feldverzerrungen in Betracht kommt und durch die Einwirkung der Raumladung auf die Elektronenionisierung verursacht wird (Einfluß 2, vgl. Ab-

schnitt 11). Einfluß 2 hat je nach der Höhe der durchschnittlichen Feldstärke verschiedenes Vorzeichen. Er läßt unterhalb der Wendepunktfeldstärke den nach Townsend gemessenen Wert $\gamma$ zu groß, oberhalb der Wendepunktfeldstärke zu klein erscheinen. Im letzteren Falle wirken Einfluß 1 und 2 gegeneinander. Im allgemeinen wird Einfluß 1 überwiegen[1]).

*13. Feldbereich. Darstellung der Entladung durch den Entladungsbildpunkt.*

Ist keine Raumladung vorhanden, so fallen Feldbereich und Elektrodenabstand $L_0$ zusammen. Bildet sich Raumladung aus und wird die Spannung konstant gehalten, so ergeben sich zwischen ebenen Elektroden je nach der Größe der Raumladung Feldformen wie sie auch in Fig. 6 ersichtlich sind.

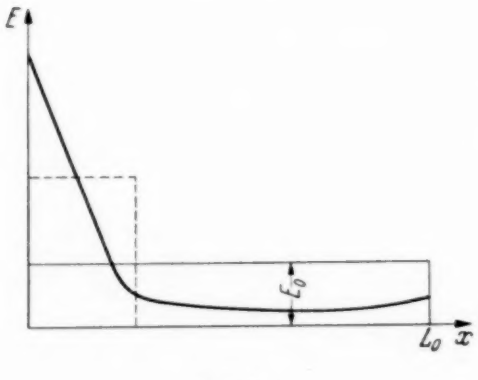



Fig. 6.
Unverzerrtes Feld.
Verzerrte Feldverteilung.
Stufenfeld als Näherung.

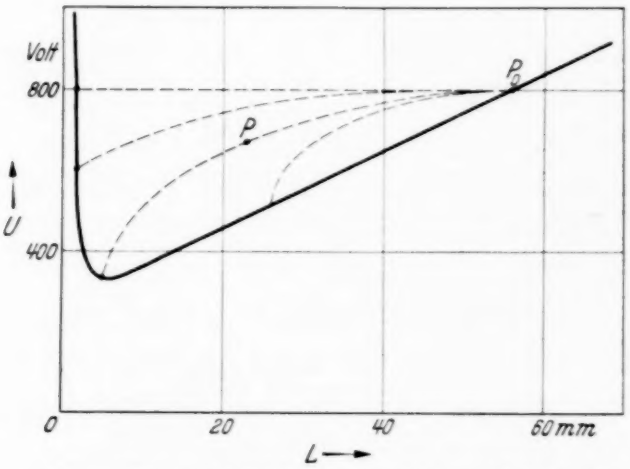



Fig. 7. Die gabelförmige Kurve ist geometrischer Ort der Gleichgewichtsentladungen (Durchschlagskurve). Druck 1 Tor. *P* Bildpunkt der Entladung.
Bildpunktkurve im instabilen Teil der Entladung. Brennen und Abreißen der Entladung.

Wir ersetzen *grobschematisch* das räumlich veränderliche Feld durch ein mittleres Stufenfeld[2]). Unter „Feldbereich" verstehen wir nun die Breite $L$ der so erhaltenen Feldstufe. Wächst die Raumladung, so schnürt sich der Feldbereich $L$ immer mehr in Kathodennähe zusammen, die Feldstärke

[1]) Das obige Ergebnis findet sich, soweit es Einfluß 1 betrifft, bei W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 857, 1933; soweit Einfluß 2 in Betracht kommt, wird auf W. Rogowski, ebenda **25**, 554—563, 1931, sodann auf R. N. Varney, H. J. White, L. B. Loeb u. D. Q. Posin, Physic. Rev. **48**, 818, 1935, verwiesen. Die verschiedenen Feldstärkegebiete werden von diesen Herren formal anders angegeben. Inhaltlich decken sie sich aber mit den unsrigen. Was die Berücksichtigung der Fremdionisierung in jener Arbeit anbelangt, so verweisen wir auch auf die Arbeit von W. Rogowski u. W. Fuchs, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 362, 1935. — [2]) W. Rogowski, Naturwissensch. **19**, 632, 1931; Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931; W. Rogowski und W. Fucks, ebenda **27**, 743, 1933; W. Fucks, ZS. f. techn. Phys. **14**, 61, 1932.

nimmt daselbst immer mehr zu. Zu einer vorgegebenen konstanten Spannung können, wenn man passend verallgemeinert, alle möglichen Feldbereiche gehören.

Der augenblickliche Zustand einer Entladung ist grobschematisch durch den Feldbereich $L$ und die an den Elektroden liegende Spannung $U$ gekennzeichnet. Das Wertepaar $(U, L)$ bestimmt einen Bildpunkt, den wir dem augenblicklichen Zustand einer Entladung zuordnen können und Bildpunkt der Entladung nennen wollen. Ändert sich eine Entladung zeitlich, so beschreibt ihr Bildpunkt eine Kurve in der $U$–$L$-Ebene, die „Bildpunktkurve". Wir sehen in Fig. 7 einige solcher Bildpunktkurven, ausgehend von demselben Anfangspunkt $P_0$ gezeichnet.

### *14. Ionisierungsanstieg*[1]).

Wir brauchen weiter ein Maß dafür, wie weit sich der augenblickliche Zustand einer Entladung vom Gleichgewichtszustand (Abschnitt 2) entfernt. Hierfür eignet sich vortrefflich die linke Seite des Ausdrucks 2, wenn wir unter $L$ den augenblicklichen Feldbereich, unter $\alpha$ und $\gamma$ die zu ihm zugehörigen Ionisierungskoeffizienten verstehen (also die zu $E = U/L$ und nicht allein die zu $U/L_0$ gehörigen Werte $\alpha$ und $\gamma$). Wir setzen diesen Ausdruck gleich $\mu$ und nennen $\mu$ den Ionisierungsanstieg:

$$\mu = \gamma\,(e^{\alpha L} - 1). \qquad (3)$$

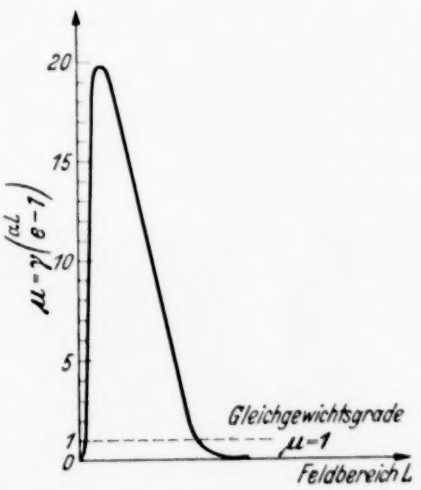



Fig. 8. Der Ionisierungsanstieg in Abhängigkeit vom Feldbereich. Spannung $U$ = const.

Ist $\mu = 1$, so kommen wir wieder auf die bereits bekannte Gleichgewichtsentladung 2 zurück. Die Abweichung des Wertes $\mu$ von 1, also $\mu - 1$, gibt uns ein Maß für die Abweichung des augenblicklichen Zustandes der Entladung von der Gleichgewichtslage (Maß der Instabilität).

Wir verfolgen nun den Wert des Ionisierungsanstieges $\mu$ für alle möglichen Feldbereiche und Spannungen. Wir haben dabei zu beachten, daß er durch ein Produkt dargestellt wird. Es genügt daher nicht, daß man nur einen der beiden Faktoren der rechten Seite von (3) in seiner Abhängigkeit vom Feldbereich betrachtet, sondern *man muß die Änderung beider Faktoren berücksichtigen*. Ist bei einer gegebenen Spannung $U$ der Feldbereich $L$ sehr groß ($L \to \infty$), so verschwinden $\alpha$ und $\gamma$ exponentiell und $\mu$

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931.

ist praktisch gleich Null. Schnürt sich infolge von Raumladung der Feldbereich immer mehr zusammen ($L \to 0$), so bleiben die Werte von $\alpha$ und $\gamma$ endlich und es verschwindet $\mu$ abermals, weil der Faktor $(e^{\alpha L} - 1)$ nach Null rückt[1]). Bei mittleren Werten von $L$ ist $\mu$ größer als Null. Daraus

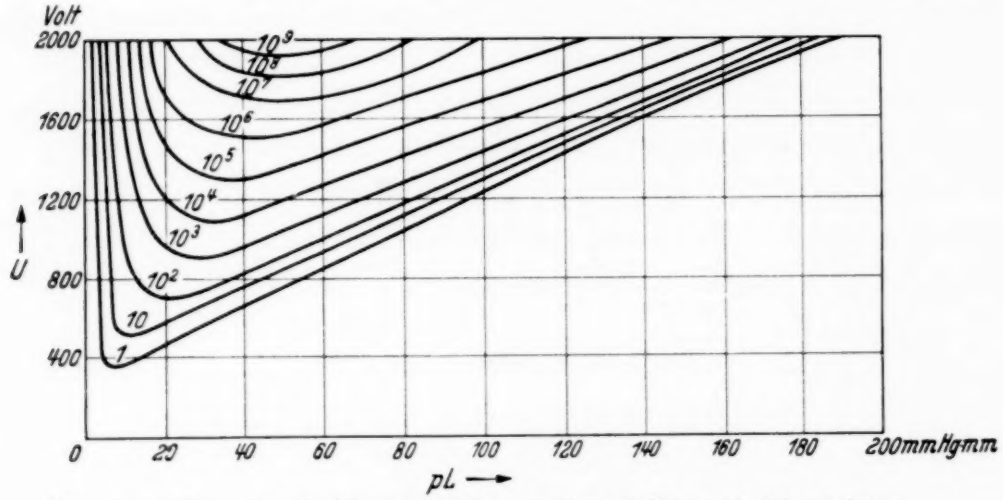



Fig. 9a. Gebirge des Ionisierungsanstiegs $\mu$, dargestellt durch Niveaulinien.

folgt eine glockenartige Gestalt der $\mu$-Kurve in Abhängigkeit vom Feldbereich $L$ bei konstanter Spannung (Fig. 8). Bei wachsender Spannung und konstantem Feldbereich nimmt $\mu$ stark zu, weil $\alpha$ und $\gamma$ exponentiell mit der Feldstärke wachsen. Der Ionisierungsanstieg $\mu$ ist eine Funktion von $U$ und $L$. Man kann ihn durch ein Gebirge über der $U$–$L$-Ebene darstellen, von dem man für niedrige Spannungen durch Fig. 9a und b eine Anschauung erhält.

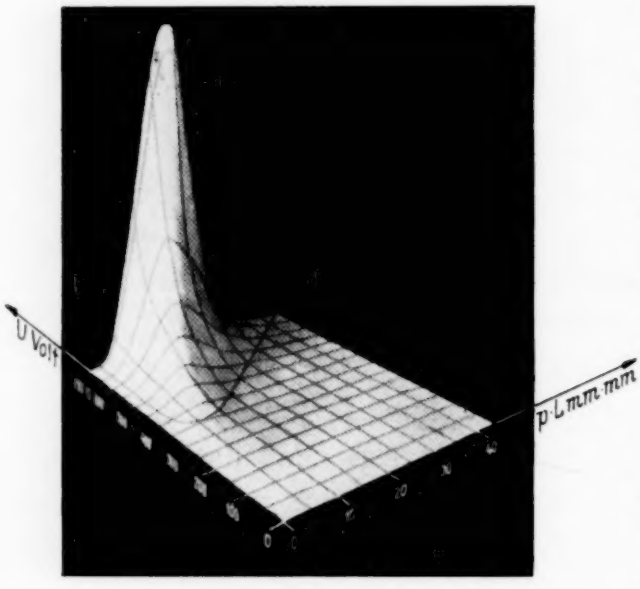



Fig. 9b. Gebirge des Ionisierungsanstiegs $\mu = \gamma\,(e^{\alpha L} - 1)$.

Ein Gleichgewichtszustand ist durch die Forderung $\mu = 1$ bestimmt. Die Gesamtheit dieser „Gleichgewichtszustände" liegt auf einer *gabelförmigen Kurve*, die, wie der Vergleich mit (2) zeigt, mit der bekannten „Durchschlagskurve" (Fig. 7, 9 und 10) übereinstimmen muß. Zu einer Spannung gehören im allgemeinen zwei Durchschlagswerte $A$

[1]) Vgl. z. B. W. Rogowski, Phys. ZS. **33**, 800, 1932; A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **97**, 455, 1935.

und $B$ (Fig. 10). Wir müssen beide voneinander unterscheiden und ich schlug vor, $A$ den „Weit"- (rechter Gabelast), $B$ den Nahdurchschlag (linker Gabelast) zu nennen.

### *15. Labiles und stabiles Gleichgewicht einer Entladung. Instabiles Entladungsgebiet.*

Unsere gabelförmige Kurve enthält die Bildpunkte aller Gleichgewichtsentladungen für den Fall, daß ein einziges Elektron an der Kathode ausgelöst wird. Bekanntlich kann nun ein Gleichgewicht labil oder stabil sein: *Nimmt in der Umgebung des Punktes $\mu = 1$ der Ionisierungsanstieg mit wachsender Raumladung (Verkleinerung vom Feldbereich L) zu, so ist das Gleichgewicht labil.* Denn die Vergrößerung der Raumladung hat ein Anwachsen von $\mu$ über 1 [Überschreitung der Townsendschen Gleichgewichtsbedingung (2)] zur Folge und dieses wiederum ein Anwachsen von Strom-Raumladung usf. *Nimmt umgekehrt in der Umgebung der Gleichgewichtslage mit Verkleinerung des Feldbereiches, der nicht nur durch die Elektrodenentfernung, sondern auch durch die Raumladung bedingt sei, $\mu$ ab, so ist das Gleichgewicht stabil. Denn eine Vergrößerung der Raumladung führt zu Werten von $\mu$ kleiner als* 1 *und dies hat Absenkungen des Stromes und der Raumladung zur Folge, und mit absinkender Raumladung nähert sich wiederum der Feldbereich dem durch Spannung und Elektrodenentfernung bestimmten Bereich, d. h. er wird größer*[1]).

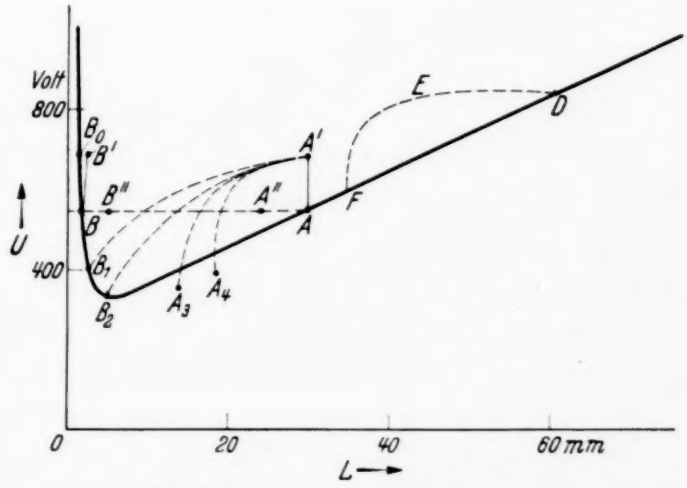



Fig. 10. Zur Erklärung von Weit- und Nahdurchschlag. Labilität auf dem rechten, Stabilität auf dem linken Gabelast der Gleichgewichtskurve. $p = 1$ Tor.

Gerät der Bildpunkt einer Entladung in den von den Gabelästen eingeschlossenen inneren Bereich ($\mu > 1$), so muß die zugehörige Entladung zunächst in zeitlicher Hinsicht wachsen. Gerät der Bildpunkt in den außerhalb der Gabeläste befindlichen Bereich, so muß die zugehörige Entladung zeitlich abnehmen (Abreißen der Entladung).

[1]) W. Rogowski, a. a. O., 1931.

Nach diesen Betrachtungen soll nun der Punkt $A$ (Fig. 8) einem labilen Gleichgewichtszustand entsprechen. Das stimmt mit seiner Bedeutung als Durchschlagspunkt vortrefflich überein. Dagegen soll der Nahdurchschlagspunkt $B$ einem stabilen Gleichgewichtszustand entsprechen. Wie kommt es, daß $B$ „Durchschlagspunkt" und gleichzeitig Bildpunkt einer *stabilen* Gleichgewichtsentladung sein soll? Dies klärt sich folgendermaßen auf:

*Die gabelförmige Kurve selbst entspricht noch nicht dem Durchschlag, sondern einem Gleichgewichtszustand.* Wir gelangen zum Durchschlag erst, wenn wir z. B. die Spannung etwas erhöhen, also wenn wir von Punkt $A$ zum Punkt $A'$ oder vom Punkt $B$ zum Punkt $B'$ übergehen (Fig. 10). In beiden Fällen rücken wir in das instabile Gebiet ein, in dem $\mu > 1$ und daher ein instabiles Anwachsen der Stromstärke gewährleistet ist. Man kann den Durchschlag auch bei konstanter Spannung durch Verändern des Feldbereiches einleiten. Dann muß man bei Punkt $B$, um den Bildpunkt in das instabile Gebiet zu schieben, den Feldbereich, d. h. die Elektroden *auseinander*ziehen, wie dies auch vollkommen der Entfahrung entspricht. Die gabelförmige Kurve ist insofern Durchschlagskurve, als sie *Grenze* eines instabilen Gebietes ist, *innerhalb* dessen instabiles Anwachsen des Entladungsstromes erfolgt[1]). Streng genommen ist daher zwischen Gleichgewichts- und Durchschlagskurve zu unterscheiden, die um einen gegen Null konvergierenden Abstand voneinander abstehen. Praktisch fallen sie zusammen.

### *16. Der Durchschlag als Kippvorgang in die stabile Gleichgewichtslage aufgefaßt*[2]).

Damit ein Durchschlagsvorgang zustande kommt, müssen wir, wie wir oben gesehen haben, den Bildpunkt der Entladung in den inneren instabilen Bereich der Entladungsgabel bringen (Punkt $A'$, Fig. 10). Hier beginnt die Katastrophe, die wir Durchschlag nennen. Da hier $\mu > 1$, muß sich die Entladung ändern, und zwar so, daß Strom und Raumladung ansteigen, d. h. daß sich der Feldbereich verkürzt. Der Bildpunkt der Entladung kann daher nicht bei $A'$ bleiben, sondern er muß mit der Zeit nach links wandern, und zwar, wenn die Spannung ideal konstant gehalten wird, auf einer Parallelen zur Feldbereichsachse. Diese Wanderung hört

[1]) Eine dritte Möglichkeit, vom Gleichgewichtszustand in instabiles Gebiet zu gelangen, liegt in der Einwirkung von Bestrahlung vor, vgl. hierzu Abschnitt 28 und Fig. 24. — [2]) W. Rogowski, a. a. O., 1931.

erst auf und die Entladung brennt stationär, wenn der Bildpunkt den linken Gabelast erreicht ($\mu = 1$). Hier endigt die Durchschlagskatastrophe. Der Durchschlagsvorgang ist also nichts anderes, als das Kippen aus einer mehr oder weniger stark ausgeprägten instabilen Anfangslage ($A'$) in eine stabile Endlage. Feldbereiche und Spannungen in der Endlage sind (näherungsweise) dem linken Gabelast, also der Nahdurchschlagskurve zu entnehmen[1]) (Forderung 2, Abschnitt 8).

Wir gingen eben vom Weitdurchschlag aus. Es sei auch die Betrachtung für einen Nahdurchschlag gegeben. Die Anfangslage sei $B'$. Auch jetzt beginnt ein instabiles Anwachsen von Strom und Raumladung und eine Verkürzung des Feldbereiches. Der Bildpunkt der Entladung wandert, und zwar jetzt von $B'$ nach $B_0$ auf dem linken Gabelast. Erst hier kann er stationär verharren. Diese kurze Wanderung des Bildpunktes von $B'$ nach $B_0$ erklärt auch, wie es kommt, daß der linke Gabelast „fast gleichzeitig" als Durchschlagskurve und Kurve stabilen Gleichgewichts aufgefaßt werden kann. Weitdurchschlag und Nahdurchschlag vollziehen sich nach unserer Betrachtung ganz, wie es die Erfahrung lehrt, qualitativ vollkommen gleich. Und wir fügen hinzu: Bei gleicher Spannung sind in der Endlage die Feldbereiche und, wie wir vorgreifend einfügen, auch die Stromdichten (*näherungsweise*) dieselben, gleichgültig, ob wir vom Weit- oder Nahdurchschlag ausgingen.

---

[1]) Diese Erkenntnis findet sich zuerst bei W. Rogowski, Naturwissensch. **19**, 639, 1931; Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931; Herr v. Hippel schreibt sie aber (Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **14**, 75, 1935; ZS. f. Phys. **97**, 455, 1935) — zu unrecht — Seeliger zu unter Berufung auf Naturwissensch. **16**, 665, 1928. Seeliger hat nie den Anspruch auf das obige Ergebnis erhoben. Wohl findet sich bei diesem verdienten Forscher die von Herrn v. Hippel hervorgehobene Aussage, daß bei jeder stationär brennenden Gasentladung jedes Kathodenelektron über die Erzeugung positiver Ionen und Aufprall an der Kathode wieder Ursache eines neuen Elektrons sein müsse. Aber Seeliger hat mit aller Deutlichkeit hinzugefügt, daß eine Stabilisierung der Entladung auf dieser Grundlage nicht erklärlich sei (vgl. R. Seeliger, a. a. O., ferner „Einführung in die Physik der Gasentladungen" 1927, I. Aufl., S. 346; 1934, II. Aufl., S. 424 u. 425). Die Auffassung Seeligers war seinerzeit verständlich. Denn jene Aussage führt, wenn man sie mathematisch formuliert (was in der von Herrn v. Hippel angezogenen Literaturstelle allerdings nicht geschehen ist), zunächst auf die bekannte Durchschlagsbedingung (2), also soweit man ohne tiefere Untersuchung seinerzeit sehen konnte, zu *instabilen* Gleichgewichtslagen. Daß sie unter Umständen aber auch mit stabilen Gleichgewichtslagen verträglich ist, ist erst durch obige Arbeiten von mir erkannt worden. Auch beschränken sich die Betrachtungen Seeligers auf den Kathodenfall. Es findet sich kein Hinweis, daß er sie auf die Endphase des Durchschlags angewandt wissen will (vgl. Abschnitt 29 und 32).

### *17. Zünden und Abreißen einer Entladung.*

Wir gehen aus vom Weitdurchschlagspunkt $A'$ (Fig. 10). Verläuft der Entladevorgang so, daß der Bildpunkt die Kurve $A'B_1$ oder $A'B_2$ beschreibt, so zündet und brennt die Entladung, denn es ist ein stabiles Brennen in der Endlage gewährleistet[1]). Es gibt eine unterste Grenze der stabilen Brennspannungen, die mit dem Durchschlagsminimum (näherungsweise) übereinstimmt. Verläuft aber der Bildpunkt in Kurven $A'A_3$, $A'A_4$, so muß die bereits eingeleitete Entzündung abreißen. Unsere Darstellung vermag daher anschaulich ein ausgedehntes Tatsachenmaterial beschreiben[2]).

### *18. Stromdichte beim Durchschlagsvorgang.*

Ist die Raumladung so stark geworden, daß der Feldbereich durch sie und nicht mehr durch die geometrische Lage der Elektroden gegeben wird, so bildet sich in der Entladung eine bestimmte, nur durch Spannung und Feldbereich bestimmte Stromdichte aus[3]). Die Stromdichte an der Kathode setzt sich bekanntlich aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil besteht aus den der Kathode je Sekunde und cm² zugeführten positiven Ionen. Den zweiten Teil bilden die von der Kathode wegwandernden Elektronen. Diese sind wieder über den Oberflächenionisierungskoeffizienten mit dem vorigen Teil gekoppelt. Auf dieser Grundlage ergibt sich die Stromdichte zu:

$$j = j_m \cdot \left(\frac{U}{U_m}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{L_m}{L}\right)^{5/2} (1 + \gamma). \tag{4}$$

---

[1]) W. Rogowski, a. a. O., 1931; W. Fucks, ZS. f. techn. Phys. **14**, 61, 1932; W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn., a. a. O., 1933. — [2]) Den in Abschnitt 11 bis 17 dargelegten Anschauungen hat sich inzwischen — wenigstens teilweise — auch Herr v. Hippel angeschlossen. In seinen Arbeiten (Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **14**, 79, 1935; ZS. f. Phys. **97**, 455, 1935) ist für das Durchschlagsproblem die Schwächung der Elektronenionisierung durch Raumladung (vgl. Abschnitt 11), die Darstellung einer Entladung durch Bildpunktkurven in der $U$–$L$-Ebene und die Bedingungen für Zünden, Brennen und Abreißen einer ebenen Entladung in der von uns dargelegten Weise übernommen und verwertet worden, allerdings ohne daß durch Zitate die Herkunft und Abgrenzung ersichtlich würde. Insofern besteht indessen noch ein Unterschied fort, als Herr v. Hippel einen Einfluß der Feldzusammenschnürung auf die positive Ionisierung ($\gamma'$) nicht berücksichtigt. Wenn sich Herr v. Hippel entschließt, auch hier den von uns nachgewiesenen Einfluß in Rechnung zu setzen, wird die Übereinstimmung vollkommen sein. Alsdann wird Herr v. Hippel auch den Bildpunkt der stationären Gasentladung nicht irrtümlicherweise rechts vom linken Gabelast (unsere Fig. 7 und 10), sondern auf diesem Gabelast selbst suchen (vgl. Fußnote Abschnitt 31). — [3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1930; auch hierin ist mir Herr v. Hippel gefolgt, ZS. f. Phys. **97**, 465, 1935.

$U_m$ und $L_m$ bedeuten Spannung und Feldbereich beim Durchschlagsminimum, $j_m$ ist die zu $U_m$ zugehörige Stromdichte. Es ist zu setzen:

$$j_m = c_0 \cdot \frac{U_m^{3/2}}{L_m^{5/2}} \text{ A cm}^2, \tag{4a}$$

$$c_0 = 2 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{\lambda_0}{M}} \cdot \tag{4b}$$

$\lambda_0$ freie Weglänge des Ions (in cm) bei 1 Tor (mm Hg), $p$ Druck in Tor, $M$ Molekulargewicht[1]), $\gamma$ Ionisierungskoeffizient für die Feldstärke $E_k = \frac{2U}{L}$. Wir haben somit jedem Bildpunkt in der $U$–$L$-Ebene nicht nur einen Ioni-

[1]) Diese Formel begründet sich wie folgt: Für die Geschwindigkeit eines Ions im homogenen (elektrostatisch gemessenen) Feld machen wir den Ansatz

$$u_+ = k\sqrt{E\,p}, \tag{4c}$$

$$k = \sqrt{\frac{2}{\pi} \cdot \frac{e}{m_H}} \cdot \sqrt{\frac{\lambda_0}{M}} = 1{,}36 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{\frac{\lambda_0}{M}}. \tag{4d}$$

$e$ Elementarentladung ($4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einheiten) $m_H$ Maße des Wasserstoffatoms: $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g.

Da uns die Geschwindigkeit $u_{k+}$ in Kathodennähe interessiert (vgl. Fig. 6) ist

$$E_k \sim 2E = \frac{2U}{L}; \quad u_{k+} = k\sqrt{2} \cdot \sqrt{\frac{U}{Lp}}. \tag{4e}$$

Ferner ist die Raumladung, die auf der Länge $L$ einen Abfall der Feldstärke von $E_k$ auf Null bewirkt:

$$\varrho = \frac{U}{2\pi L^2}. \tag{4f}$$

Somit ist die Stromdichte durch positive Ionen

$$j = \frac{k}{\sqrt{2}\,\pi} \cdot \frac{U}{L^2} \sqrt{\frac{U}{Lp}}, \tag{4g}$$

oder

$$j = j_m \left(\frac{U}{U_m}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{L_m}{L}\right)^{5/2}, \tag{4h}$$

wo

$$j_m = \frac{k}{\sqrt{2}\,\pi} \cdot \frac{U_m^{3/2}}{L_m^{5/2} \cdot \sqrt{p}} \tag{4i}$$

die Stromdichte bei der Minimumspannung bedeutet. Im praktischen Maßsystem ist zu schreiben:

$$j_m = c_0 \frac{U_m^{3/2}}{L_m^{5/2}\sqrt{p}} \cdot \text{A/cm}^2; \tag{4k}$$

$U_m$ in Volt, $L_m$ in cm, $p$ in Tor.

$$c_0 = \frac{1}{\pi^{3/2} \cdot 3 \cdot 10^9\,(300)^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{e}{m_H}} \cdot \sqrt{\frac{\lambda_0}{M}} = 2{,}10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{\lambda_{0/\text{cm}}}{M}}. \tag{4l}$$

sierungsanstieg, sondern auch eine bestimmte Stromdichte $j$ zuzuordnen. Für konstante Spannung steigt $j$ monoton mit Verkürzung des Feldbereiches an[1]) (vgl. Fig. 11).

### *19. Ionisierungsspiel. Dauer desselben*[2]).

Ein Elektron gehe zur Zeit $t = 0$ von der Kathode aus und vollführe bei der Spannung $U$ und dem Feldbereich $L$ seinen Lawinenlauf. Der Hauptteil der positiven Ionen treffe zur Zeit $t = \tau$ an der Kathode ein und löse dort Elektronen aus. Deren Zahl sei $n$. Diesen Teilvorgang nennen wir ein Ionisierungsspiel. Offensichtlich ist $n = \mu$. Die Zeit $\tau$ umfaßt die Summe der Zeiten, die ein Elektron und ein positives Ion benötigen, den wirksamen Feldbereich $L$ zu durchlaufen; praktisch ist diese Zeit mit der Laufzeit des positiven Ions identisch.

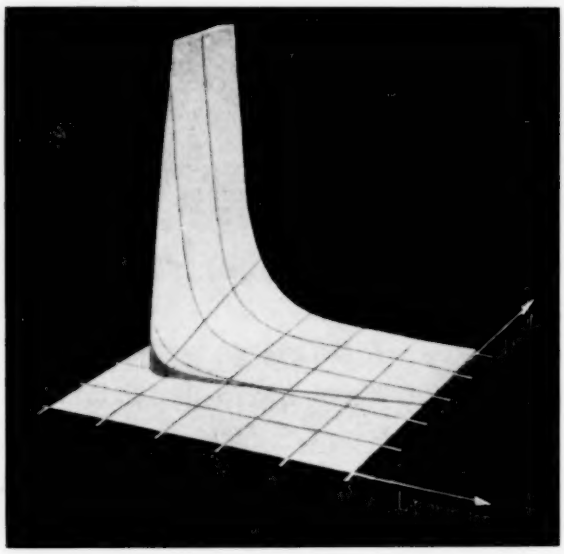


Fig. 11. Stromdichte $j$ in Abhängigkeit von Spannung und Feldbereich.

Man leitet unter Benutzung von (4c) leicht her:

$$\tau = \tau_m \cdot \left(\frac{L}{L_m}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{U_m}{U}\right)^{1/2}, \quad (5)$$

wo

$$\tau_m = 1{,}35 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{L_m^{3/2}\sqrt{p}}{U_m^{1/2}\sqrt{\lambda_0/M}} \quad (5a)$$

($L_m$ in cm, $p$ in Tor, $U_m$ in Volt) ist und die Dauer des Ionisierungsspiels für das Durchschlagsminimum bedeutet.

Es nimmt also $\tau$ mit der Feldzusammenschnürung rascher als proportional ab. Auch $\tau$ ist eine Funktion von $U$ und $L$. Wir ordnen unserem Bildpunkt daher nicht nur Ionisierungsanstieg und Stromdichte (vgl. oben), sondern auch noch die jeweilige Dauer eines Ionisierungsspiels zu und erhalten hierdurch einen Überblick, in welcher Zeit sich merkliche Änderungen von Feldbereich, Stromdichte und Spannungen vollziehen können (Fig. 12)[3]).

---

[1]) W. Fucks hat in Ergänzung zu Obigem eine wertvolle Betrachtung über die Ausbildung der Leuchterscheinungen beim Durchschlag gegeben, ZS. f. techn. Phys. **14**, 61, 1932. — [2]) Der Inhalt der Abschnitte 18, 19, 20 ist bereits a. a. O., 1931, von mir gegeben worden. — [3]) Die Modelle Fig. 11 und 12 sind von Herrn Wallraff entworfen worden.

Wir betrachten *homologe* Entladungspunkte, d. h. solche, für die, bei $U = \text{const}$, die Paschensche Beziehung $pL = \text{const}$ erfüllt ist. Für solche Bildpunkte befolgt $\tau$ die folgende Druckabhängigkeit[1]):

$$\tau = \frac{\text{const}}{p} \cdot \tag{6}$$

Die Dauer $\tau$ eines Ionisierungsspiels beträgt für Luft bei 1 Tor: $\tau_m = 9 \cdot 10^{-7}$ sec; bei einer Atmosphäre $\tau_m = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec.

Für Wasserstoff und Helium sind die entsprechenden Werte für den Druck von 1 Tor:

$$\tau_{m_{H_2}} = 1{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ sec};$$
$$\tau_{He} = 10^{-5} \text{ sec}.$$

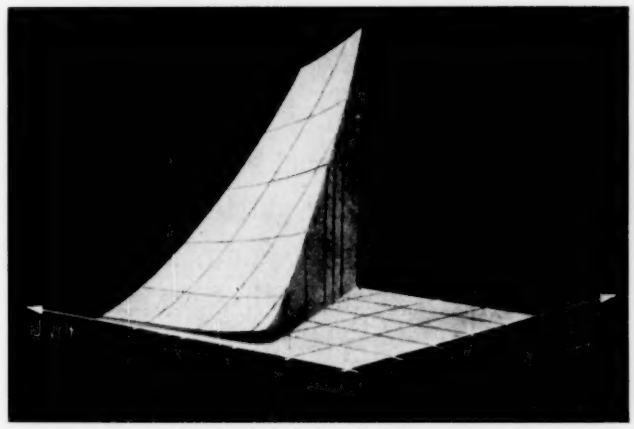


Fig. 12. Dauer eines Ionisierungsspiels in Abhängigkeit von Spannung und Feldbereich.

### *20. Zeitlich wachsender Strom bei sinkender Spannung.*

Solange der Bildpunkt $P$ der Entladung (Fig. 7) im instabilen Gebiet zwischen den Gabelästen liegt ($\mu > 1$), *steigt* in *zeitlicher* Hinsicht *der Entladungsstrom* an. Der Bildpunkt $P$ möge sich irgendwie von einem Punkt des rechten Gabelastes zu einem Punkt des linken Gabelastes bewegen (Fig. 7 und 10). Auch wenn die Spannung dabei abfällt, bleibt der Stromanstieg erhalten. *Liegt der Bildpunkt einer Entladung innerhalb des Gabelgebietes, so kann trotz abfallender Spannung der Strom zeitlich wachsen (fallende Charakteristik allein durch Raumladung).* Insbesondere kann die Spannung bis auf das Durchschlagsminimum absinken, ohne daß die Stromsteigerung aufhört (Forderung 3. Abschnitt 8).

### *21. Zeitdauer des Durchschlagsvorgangs.*

Eine Spannung werde plötzlich auf die Elektroden geschaltet. Sie übersteige nur wenig die statische Durchschlagsspannung. Es sei ein einziges Anfangselektron vorhanden. Es erfolgt Stromsteigerung, die anfänglich (wie bei Wanderwellenvorgängen) in Stufen vor sich geht, wobei

[1]) Für homologe Feldbereiche ist die Geschwindigkeit $u_+$ und $u_-$ unabhängig vom Druck.

die Zeitdauer der Stufe durch den Ausdruck (5) gegeben ist. Ist $j_t$ die Stromdichte zur Zeit $t$, so hängt sie nach Definition des Ionisierungsanstiegs mit der Stromdichte $j_{t-\tau}$ zur Zeit $t-\tau$ zusammen nach der Beziehung

$$j_{t-\tau} = \mu \cdot j_t. \tag{7}$$

Wir setzen in erster Näherung[1])

$$j_{t+\tau} = j_t + \frac{\mathrm{d}\, j_t}{\mathrm{d}\, t} \cdot \tau \tag{7a}$$

und erhalten so

$$\frac{\mathrm{d}\, j}{\mathrm{d}\, t} = j \cdot \frac{\mu - 1}{\tau}. \tag{7b}$$

Nach seiner Herleitung verwischt der Ausdruck (7) das stufenförmige Ansteigen, was in Wirklichkeit erst im späteren Verlauf erfolgt. Ist dieser Zustand erreicht oder glätten wir (eine Näherung benutzend) die Stufen von vornherein aus, so kann man unter dieser einschränkenden Voraussetzung den Ausdruck (7b) verwenden.

Wir fassen nun diejenigen Zeiten ins Auge, in denen sich bereits soviel Raumladung ausgebildet hat, daß wir von einer bestimmten Stromdichte sprechen können. Sodann formen wir die Gleichung (4) und (5) um, indem wir der Einfachheit halber für den Weg des Entladebildungspunktes $U = \text{const}$ voraussetzen und die Änderung von $\gamma$ neben 1 vernachlässigen:

$$\frac{A}{U^{1/2}} \cdot \frac{L^{1/2}\, \mathrm{d}\, L}{\mu - 1} = -\,\mathrm{d}\, t, \tag{8}$$

$$A = \frac{3{,}38 \cdot 10^{-6} \sqrt{p}}{\sqrt{\lambda_0 / M}}.$$

---

[1]) Gleichung (7) stellt eine Differenzgleichung dar. Teilen wir die Zeit in Intervalle von der Größe $\tau$, so gilt ($p$ Laufzahl) für das Zeitintervall

$$(p-1)\,\tau \leqq t \leqq p\,\tau, \tag{7c}$$

wenn $\mu = \text{const}$, die Lösung

$$j = \text{const} \cdot e^{\alpha L}\, \mu^p. \tag{7d}$$

Liegt $\mu$ nur wenig über Eins [$(\mu - 1)$ kleine Zahl gegen 1], so führt dies auf die Näherung

$$j = \text{const} \cdot e^{\alpha L} \cdot e^{(\mu - 1)\frac{t}{\tau}} \tag{7e}$$

und man kommt somit auf die Lösung von (7b) zurück. Für großes $\mu$ ist eine genauere Lösung der Differenzengleichung (7) unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit von $\mu$ erwünscht. Dennoch wird unser Hauptergebnis (9) durch unsere Vereinfachung nicht entscheidend beeinflußt, da zum Wert des Integrals der rechten Seite von (9) nur die Umgebung von $\mu = 1$ nennenswerte Beiträge liefert. Ich komme hierauf demnächst in einer besonderen Mitteilung zurück.

Wir integrieren zwischen den Grenzen $L_1$ und $L_2$, wo $L_1 > L_2$ sein soll. Beim Durchschlag nimmt $L$ ab, $\mathrm{d}L$ ist also negativ. Somit ist die Durchschlagsdauer:

$$T_D = \int \mathrm{d}t = \frac{A}{U^{1/2}} \int_{L_2}^{L_1} \frac{L^{1/2}\,\mathrm{d}L}{(\mu - 1)}. \tag{9}$$

Ist der Weg des Entladebildpunktes gegeben: $U = f(L)$, so lautet die Erweiterung der Gleichung (9):

$$T_D = A \cdot \int_{L_2}^{L_1} \left[ \frac{L^{1/2}}{U^{1/2}(\mu - 1)} - \frac{3}{5} \cdot \frac{1}{U^{3/2}} \cdot \frac{L^{3/2}}{(\mu - 1)} \cdot \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}L} \right] \mathrm{d}L. \tag{10}$$

Da $\mu$ als Funktion von $L$ bekannt ist (Fig. 9a), ist das Integral wenigstens grundsätzlich für einen vorgegebenen Weg des Entladebildpunktes lösbar und die Durchschlagszeit bestimmbar[1]).

Wir lesen dem Ausdruck (9) folgendes ab:

In den Gleichgewichtslagen wird $\mu - 1 = 0$. Die Zeitdauer $T_D$, die man benötigt, um von einer Gleichgewichtslage (z. B. Weitdurchschlag) in die andere Gleichgewichtslage (linker Gabelast) zu gelangen, wird, wie es sein muß, (logarithmisch) unendlich groß. Wir müssen daher, um endliche Zeiten zu bekommen, die Grenzen $L_1$ und $L_2$ so wählen, daß sie zu Feldbereichen gehören, bei denen $\mu - 1$ etwas über Null liegt, etwa so, daß $\mu - 1 = \varepsilon$ wird ($\varepsilon$ kleine Zahl).

Je näher wir an das Durchschlagsminimum heranrücken, desto höher sind die Werte unserer Integranden ($a$, $b$, Fig. 13), desto länger fällt bei vorgegebenem festen Wert $\varepsilon$ die Durchschlagszeit aus. Der Integrand geht in seinem Verlauf aus Fig. 13 hervor.

Befinden wir uns bei Spannungen, die wesentlich höher als das Durchschlagsminimum liegen, so wird $\mu - 1$ schon in naher Entfernung von den Gleichgewichtslagen außerordentlich groß (Fig. 9). Der Integrand nimmt

---

[1]) Das Integral hängt stark vom Werte $\mu$ ab. Für sehr große Werte $\mu$ fängt der Ausdruck (3) an, seine Gültigkeit zu verlieren, weil dann eine einzelne Elektronenlawine so viel Raumladung erzeugt, daß starke Änderungen des Feldbereiches eintreten. Hierauf wird bereits bei Pedersen, a. a. O., und bei mir, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 551, 1931 eingegangen. Genauer verfolgt werden diese starken Änderungen bei N. Kapzow (ZS. f. Phys. **75**, 380, 1932) und H. Sämmer (ebenda **81**, 383, 1933). Es liegt hier ein wichtiges Problem vor, und es wäre wertvoll, für diesen Fall eine mathematisch einfache und durchsichtige Lösung zu erhalten. Selbst wenn wir den Ausdruck (3) unbeschränkt gelten lassen, ändert dies nicht wesentlich unser Ergebnis, weil die Bereiche großer Werte $\mu$ so gut wie nichts zum Integral (9) beitragen.

alsdann eine Zahlenverteilung in Abhängigkeit von $L$ an nach Fig. 14. Es wird, wie man sieht, praktisch nur Zeit gebraucht, um Feldzusammenschnürungen in der Nähe der Gleichgewichtslagen herbeizuführen, um also von der einen Gleichgewichtslage wegzukommen und um in die andere

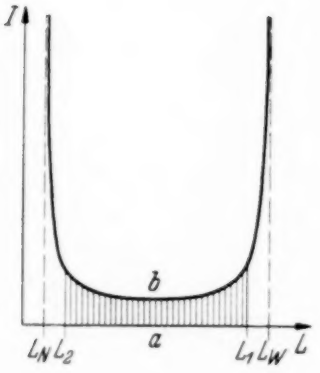



Fig. 13. Zur Berechnung der Durchschlagszeit. Nähe des Durchschlagsminimums. $L_W$, $L_N$ Gleichgewichtslagen für Weit- und Nahdurchschlag. Der Integrand $I$ [Gleichung (9)] wird in den Gleichgewichtslagen unendlich groß.

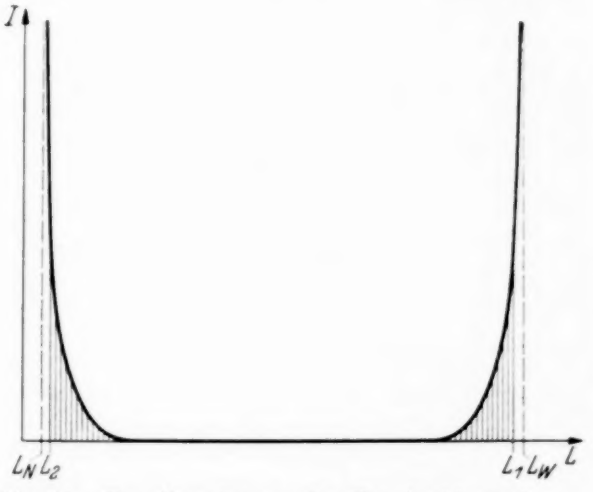



Fig. 14. Zur Berechnung der Durchschlagszeit. Höhere Spannungen. Schraffierter Teil gleich Durchschlagszeit. Es wird im wesentlichen nur Zeit gebraucht, um von der rechten Gleichgewichtslage ($L_W$) weg zu kommen und in die linke Gleichgewichtslage ($L_N$) einzumünden.

Gleichgewichtslage hereinzufallen. *Das Zwischengebiet ist für die Gesamtzeitdauer praktisch ohne Bedeutung und wird außerordentlich schnell überflogen.*

Physikalisch ist dieses Ergebnis verständlich. Denn Zustände hoher Instabilität (Explosionen) werden naturgemäß rasch durchlaufen, während Zustandsänderungen in der Nähe von Gleichgewichtslagen beliebig langsam verlaufen können.

Nun entgeht in den später gezeigten oszillographischen Aufnahmen, die sämtlich in einem Gebiet weit oberhalb des Durchschlagsminimums aufgenommen sind, die Loslösung von der labilen Weitdurchschlagslage vollkommen der Beobachtung, weil die Ströme daselbst noch so klein sind, daß sie sich durch einen Spannungsabfall im Oszillogramm noch nicht verraten (vgl. Abschnitt 18 und Fig. 11). Was wir daher an Durchschlagszeit (Zeit der Spannungsabsenkung) im Oszillogramm beobachten, ist nur der letzte Teil, das Einmünden in den stabilen Gleichgewichtszustand [1]). In unseren Oszillogrammen beobachten wir daher nur die Endphase des Durchschlagsvorgangs. Der

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 589, 1931.

Durchschlag ist bereits zum größten Teil abgelaufen, wenn er im Oszillogramm durch beginnende Spannungsabsenkung in Erscheinung tritt. Für die Zeitdauer des dabei beobachteten Gesamtspannungsabfalls muß daher die Dauer eines zum Nahdurchschlag gehörigen Ionisierungsspiels (Luft; Atmosphärendruck $\tau_m = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec) eine untere Grenze sein und auch die richtige Größenordnung angeben. Diese Zeiten sind aber so kurz, daß nunmehr die Erklärung der beobachteten kurzen Dauer der Spannungsabsenkung keine Schwierigkeit mehr bietet (Forderung 4, Abschnitt 8). Dagegen sind die Werte des Integranden in der Nähe der rechten Gleichgewichtslage (Fig. 13 und 14) für Fragen des Zündverzuges von wesentlicher Bedeutung und machen sich z. B. im Oszillogramm durch zeitliche Verzögerungen zwischen Einsetzen der Bestrahlung (bzw. Überspannung) und beobachtetem Beginn der Spannungsabsenkung bemerkbar.

### *22. Kanalbildung.*

Unsere bisherigen Betrachtungen haben zur Voraussetzung, daß die Feldbereiche als „eben" angesehen werden können. Dies trifft aber sicherlich gerade dann nicht zu, wenn wir annehmen, daß ein einziges Elektron den Durchschlag auslöst. Dieser Fall ist von grundlegender Wichtigkeit und erfordert daher noch eine zusätzliche Betrachtung.

Das Anfangselektron überstreicht mit seiner Lawine ein gewisses kleines Raumgebiet, dessen Abmessungen, soweit die Diffusion von Einfluß ist, von Slepian[1]) und Ollendorf[2]) berechnet worden sind: Es ist die Kanalbreite $b = k \cdot L$, wo der Faktor $k = \sqrt{2\pi \frac{U_{th}}{U}}$ ist ($U_{th}$ Thermische Energie der Wärmebewegung in Volt, $U$ Spannung in Volt am Feldbereich $L$). Da für große Schlagweiten $U$ angenähert proportional mit $L$ (bzw. $L_0$) wächst, so steigt unter dieser besonderen Voraussetzung die Kanalbreite mit der Wurzel aus der Schlagweite, also relativ langsam.

*Auch die positiven Ionen, die aus der ersten Lawine stammen, bleiben praktisch ganz in diesem Kanalbereich, weil die Erweiterung der Kanalabmessungen durch Diffusion der positiven Ionen während ihres Marsches zur Kathode durch dieselbe Formel beschrieben werden kann und die thermische Energie der Ionen von derselben Größe oder kleiner wie bei den Elektronen anzusetzen ist.* Infolgedessen wird das Elektron am Beginn des zweiten Ionisierungsspiels praktisch an derselben Stelle losgelöst, von der das Anfangselektron ausging. Es wird also auch bei den höheren Ionisierungs-

[1]) J. Slepian, Electrical World **91**, 768, 1928. — [2]) F. Ollendorf, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 193, 1932.

spielen immer wieder derselbe Kanal durchfahren, dessen Breite allerdings infolge seitlicher Diffusion langsam zunimmt. Feldzusammenschnürung und Querausdehnung des Kanals sind miteinander gekoppelt.

Nicht nur die Diffusion sondern auch die elektrischen Kräfte der Träger müssen die Kanalabmessungen beeinflussen. Beim allerersten Ionisierungsspiel müßte eine Erweiterung des Kanalbereiches durch gegenseitige Abstoßung der Elektronen erfolgen. Bei späteren Ionisierungsspielen ist dies anders. Es liegt alsdann im Kanal bereits eine positive Raumladung, die auf die späteren Elektronenlawinen konzentrierend wirkt. Der Kanal erhält alsdann eine Tendenz, nach Art eines Fadenstrahles zusammenzubleiben, während die Diffusion der Ionen und ihre gegenseitige Abstoßung nach wie vor verbreiternd wirkt.

Es ist noch wichtig, für den Entladungskanal die Druckabhängigkeit des Querschnitts $F_k$, des Volumens $V_k$, der Masse $M_k$ der Stromdichte $j$, der Stromstärke $J_k$, die für Erreichung einer bestimmten (adiabatischen) Erwärmung erforderliche Zeit $T_s$ zu kennen. Wir betrachten wieder nur homologe Feldbereiche ($L\,p = \text{const}$ für $U = \text{const}$). Man leitet leicht her, wenn unter $c_i$ Konstanten verstanden werden,

$$\left.\begin{aligned} L = \frac{c_1}{p}, \qquad b = \frac{c_2}{p}, \qquad F_k = \frac{c_3}{p^2}, \qquad V_k = \frac{c_4}{p^3}, \qquad M_k = \frac{c_5}{p^2} \\ j = c_6 \cdot p^2, \qquad J_k = c_7 = \text{const.} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Ebenso ist die Leistung gleich $U J_k = \text{const}$. Wird der Entladungskanal durch die Leistung $U J_k$ erwärmt, so ist die Zeit $T_s$ zur Erreichung einer bestimmten vorgegebenen Übertemperatur:

$$T_s = \frac{c_8}{p^2}. \tag{12}$$

### *23. Längs- und Querinstabilität.*

Die Feldzusammenschnürung, die wir in den Abschnitten 11 bis 13 für „ebene Felder" betrachtet haben, gibt zu instabilem Anwachsen des Stromes Anlaß. Wir wollen diese Instabilität „*Längsinstabilität*" nennen. Beim ebenen Problem gibt es keine andere Instabilität als diese Längsinstabilität. Das ist anders bei nicht ebenen Feldern. Hier kann es auch nach Ablauf der Längsinstabilität eine Stromsteigerung noch dadurch geben, daß eine Vergrößerung der Kanalquerdimension (Breite) infolge Diffusion und Querfelder eintritt (*Querinstabilität*). Denn die Stromdichte bleibt entsprechend dem in Abschnitt 18 ausgeführten konstant, wenn der Feldbereich und die Spannung konstant bleiben. Die Stromstärke wächst dann

proportional dem Kanalquerschnitt. Die Stromänderungen infolge von Querinstabilität gehen offensichtlich viel langsamer vor sich als die Stromänderungen infolge Längsinstabilität[1]).

### *24. Positive Ionisierung.*

Bei großen Schlagweiten sind die Durchschlagsfeldstärken klein und es ist die Frage berechtigt, ob dann überhaupt eine positive Ionisierung an der Oberfläche der Kathode zustandekommen kann. Auch über diese Schwierigkeit hilft die Raumladung hinweg. Fig. 16 zeigt den Augenblick, wo der Hauptteil der positiven Ionen, nachdem sie, von der ersten Elektronenlawine in Anodennähe gebildet, durch Wanderung kurz vor der Kathode ankommen. Das Feld wird alsdann bei genügender Größe der positiven Raumladung stark in Kathodennähe zusammengeschnürt und kann so hoch werden, daß das Einsetzen der positiven Ionisierung nunmehr gewährleistet wird, selbst dann, wenn diese nur an hohe Feldstärken und hohe Ionengeschwindigkeit gebunden sein sollte. Eine größere zu einem Klumpen zusammengeballte Menge gleichzeitig ins Spiel gebrachter positiver Ionen hat eben durch ihre Feldwirkung viel höhere Wahrscheinlichkeit der Ionisierung, als wenn wir dieselbe Anzahl Ionen nacheinander einzeln ohne die gegenseitige Unterstützung der Raumladungswirkung ins Spiel bringen. Trotzdem bleibt die positive Ionisierung ein wunder Punkt der Theorie. Wir zweifeln nicht daran, daß sie in gewissen Fällen namentlich bei höheren Feldstärken ihre Bedeutung hat. Aber man muß fragen, ob sie immer allein in Betracht kommt und ob nicht andere (sekundäre) Einflüsse in vielen Fällen mitwirken. Es scheint mir aber richtig, die Theorie zunächst unter alleiniger Berücksichtigung von positiver Ionisierung und Raumladung durchzuführen. Man wird so leichter durch Vergleich mit der Beobachtung das Eingreifen anderweitiger Einflüsse beurteilen können.

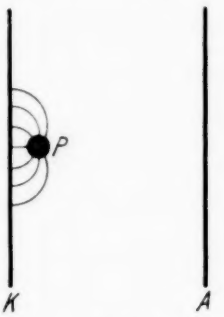


Fig. 15. $K$ = Kathode. $A$ = Anode. $P$ = Raumladungsklümpchen.

### *25. Sekundäre Einflüsse.*

Als (sekundäre) Einflüsse kommen in Betracht: Temperaturionisierung, Photoeffekt, Anregung, Autoelektronenemission. Am ehesten wird man erwarten dürfen, daß diese sekundären Effekte bei niedrigem Druck und kleineren Schlagweiten zurücktreten. Dies trifft auch zu. In allen übrigen

[1]) Messungen der Geschwindigkeit der Querinstabilität sind ausgeführt worden von M. Steenbeck, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 306, 1932.

Fällen, namentlich bei höherem Druck und größeren Schlagweiten, werden immer sekundäre Effekte zum mindesten gegen Abschluß des Durchschlagsvorganges von Bedeutung sein.

### *26. Statischer Durchschlag. Vergleich mit der Erfahrung. Nachweis sekundärer Einflüsse.*

Die vorliegenden Abschnitte enthalten alles Wesentliche einer Durchschlagserklärung. Wir sind bereits allen in Abschnitt 7 aufgeführten Gesichtspunkten gerecht geworden. Im folgenden wollen wir trotzdem noch einige markante Sonderfälle betrachten und die theoretischen Voraussagen mit experimentellen Ergebnissen vergleichen. Wir wollen hiermit die Richtigkeit unserer Schlußfolgerungen in einer Reihe von Fällen dartun und wollen andererseits durch feststellbare Abweichungen des theoretisch Erwarteten vom Beobachten überzeugend das Eingreifen sekundärer Einflüsse nachweisen.

Wir setzen immer voraus, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil hervorgehoben wird, es löse sich beim Durchschlagsbeginn ein einziges Elektron von der Kathode los[1]).

*a) Niedriger Druck. Spannungen in Nähe des Durchschlagsminimums.* Die Spannung $U$ übersteige etwas den durch Gleichung (2) angegebenen Wert. Es entsteht als erste Phase des Durchschlages die bekannte Townsendsche Aufschaukelung der Trägerionisierungen.

In der zweiten Durchschlagsphase wird die entstehende Raumladung merklich und schnürt den Feldbereich zusammen. *Es wird bei den hier betrachteten Schlagweiten die Elektronenionisierung durch die entstehende Raumladung geschwächt, die positive Ionisierung erhöht, letztere hat aber zunächst nach Abschnitt 12 und 13 das Übergewicht und sie ist erst die Ursache zu weiterer Strom-, Raumladungserhöhung und Feldzusammenschnürung.* Am Anfang und Ende der ersten Phase des Durchschlags liegt der Entladepunkt $P$ noch nahe an der Weitdurchschlagskurve (Fig. 7). Im Laufe der zweiten Phase wandert $P$ von rechts nach links herüber. Dabei steigt der Ionisierungsanstieg (Fig. 9), das Tempo des Stromanstiegs (Ausdruck 7b) und der Feldzusammenschnürung (Ausdruck 8) zunächst an, erreicht ein Maximum (Fig. 8) um dann zu verlangsamen.

[1]) Der experimentelle Nachweis des Vorkommens solcher einelektroniger Durchschläge stammt von Strigel, Wissensch. Veröffentl. d. Siemens-Konzerns **11**, 2. Heft, 52, 1932. Von Schwankungen der Ionisierung, die sich namentlich bei der positiven Ionisierung stark auswirken müssen, wird oben abgesehen.

Die dritte Phase des Durchschlags erhalten wir, wenn der Entladepunkt bei dem Gabelast links angekommen ist. Die Stromsteigerung hört ganz auf. Der Ionisierungsanstieg ist wieder eins geworden, ein neuer Beharrungszustand ist erreicht, der Durchschlag ist zu Ende. Bei niedrigen Drucken sind die Endstromstärken so klein, daß die üblichen Spannungsquellen sie ohne nennenswerten Spannungsabfall hergeben können.

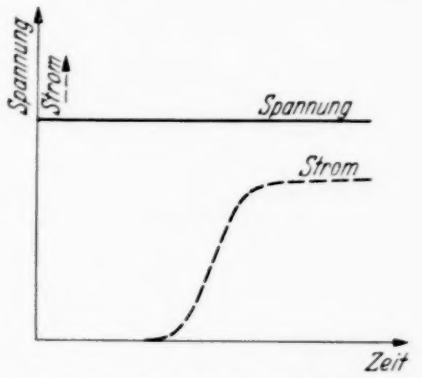



Fig. 16. Zeitlicher Verlauf von Spannung und Strom beim Durchschlag. Sehr niedriger Druck und kleine Spannungen. Kein Vorschaltwiderstand.

Stromstärke und Spannung verändern sich nach unserer Theorie während des Durchschlags dann zeitlich in der Weise, wie es in Fig. 16 dargestellt ist. Kathodenoszillogramme des statischen Durchschlags liegen für diesen Druck- und Spannungsbereich nicht vor[1]). Ein Vergleich mit der Erfahrung ist daher hier nicht möglich. Doch sind zur Ausfüllung dieser Lücke Versuche im Aachener elektrotechnischen Institut im Gange.

*b) Mittlerer Druck und mittlere Spannungen. Durchschlagsstufe.* Der Beginn des Durchschlagsvorganges (Phase 1) verläuft genau wie vorhin geschildert.

Auch die Phase 2 des Durchschlags erfährt zunächst gegen vorhin keine wesentliche Änderung. Gegen Ende von Phase 2 können aber die Stromstärken, die (bei Vernachlässigung von Temperatureffekten) quadratisch mit dem Druck wachsen, so groß werden, daß die Spannungsquelle sie nur unter Spannungsabfall hergeben kann. Wir wollen annehmen, daß wir der Funkenstrecke hohe Widerstände vorgeschaltet haben, so daß starke Spannungsabsenkungen erfolgen müssen. Alsdann verlagert sich der Entladebildpunkt nicht nur nach links, sondern infolge des Spannungsabfalls auch nach unten (Fig. 7 und 10). Aber solange der Entladebildpunkt im gabelförmigen Bereich bleibt, haben wir trotz sinkender Spannung zeitlich anwachsende Entladeströme (Abschnitt 20). Im ungünstigsten Falle, bei genügend hohem Vorschaltwiderstand, sinkt gegen Ende der

[1]) Ich verweise auf die Versuche von M. Steenbeck, Wissenschaftl. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **9**, 42, 1930. Steenbeck hat zwar mit Überspannungen gearbeitet, doch reihen sich seine Ergebnisse befriedigend unserer Theorie ein. Man vgl. ferner die wertvollen Versuche von G. Valle, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 310, 1932, die der Verfasser selbst mit unserer Theorie in Beziehung gebracht hat.

Phase 2 die Spannung auf die niedrigste Gleichgewichtsspannung, die (ungefähr) der Spannung des Durchschlagsminimums entspricht, ab (Fig. 10). Bei Erreichung dieses Punktes ist wieder der stationäre Zustand der Phase 3 erreicht. Der Strom, der vorher zeitlich dauernd gestiegen ist, bleibt nunmehr auf einem konstanten Endwert.

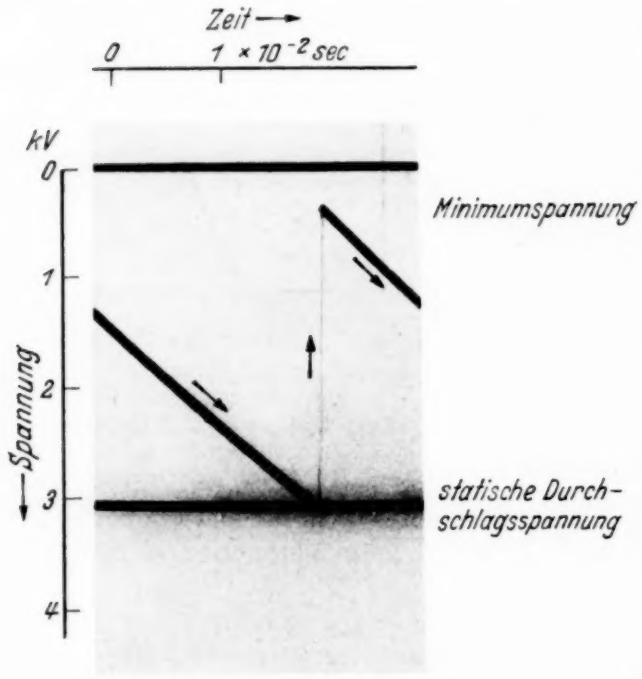



Fig. 17. Zeitlicher Verlauf der Durchschlagsspannung ($p$ = 100 Tor) bei mittlerem Druck und mittlerer Spannung und hohem Vorschaltwiderstand. Absinken der Durchschlagsspannung auf die Spannung des Durchschlagsminimums (des normalen Kathodenfalls). Man beachte die Richtung wachsender Spannungswerte.

Mit diesen Betrachtungen steht eine Reihe aufgenommener Oszillogramme im Einklang. Ich verweise auf das nebenstehende Oszillogramm (Fig. 17) von Viehmann[1]). Der Funkenstrecke wird eine so langsam ansteigende Spannung aufgedrückt, daß der Durchbruch als statisch angesehen werden kann. Die statische Durchschlagsspannung ist ebenfalls im Oszillogramm eingetragen. Das Absinken der Spannung bis auf das Durchschlagsminimum ist deutlich erkennbar.

Wir behaupten weiter, daß wir in der Endphase des Durchschlags alle Spannungen zwischen der Durchschlagsspannung selbst und dem Spannungsminimum erhalten können, je nachdem ein kleinerer oder größerer Widerstand der Funkenstrecke vorgeschaltet wird, allerdings unter der ausdrücklichen Voraussetzung, daß nur Raumladungen und keine sekundären Einflüsse zur Geltung kommen. Beim ebenen Problem wäre mit Erreichen einer solchen Zwischenspannung der Durchschlag beendet. Nicht so beim Einelektronen-Durchschlag. Hier schließt sich noch die Querinstabilität an (vgl. Abschnitt 23), die ein langsameres instabiles Weiterwachsen der Stromstärke verursacht, bis daß die ganze Elektrodenfläche mit Strom bedeckt ist. Wir erwarten somit der Theorie nach bei Vernachlässigung sekundärer Effekte einen Verlauf von Spannung und Strom nach Fig. 18,

[1]) H. Viehmann, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 253, 1931.

also *Stufenform* des Durchschlagsvorgangs[1]). Gerade das ist es, was beobachtet wird. Ich zeige zwei Oszillogramme (Fig. 19 und 20) von Buss[2]), die diese Stufe in aller Deutlichkeit beweisen. Diesen Oszillogrammen ist nicht nur die aufgenommene Spannung zu entnehmen, sondern auch die nach der Wanderwellentheorie berechnete und eingetragene Stromstärke. Für die reine Raumladungstheorie dürfen, wie der Vergleich mit Fig. 18 lehrt, nur die Abschnitte $ABC$ herangezogen werden und zwar für die Längsinstabilität der Kurve $AB$, für die Querinstabilität der Kurvenzug $BC$.

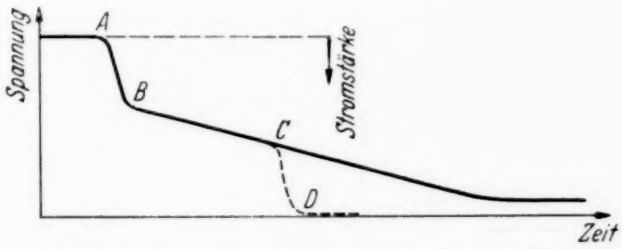



Fig. 18. Durchschlagsspannung und Stromstärke bei mittlerem Druck und mittlerem Vorschaltwiderstand. ——— theoretischer Verlauf bei alleiniger Berücksichtigung der Raumladung. $AB$ Längsinstabilität. $BC$ Querinstabilität. - - - - - Verlauf bei Thermoionisierung.

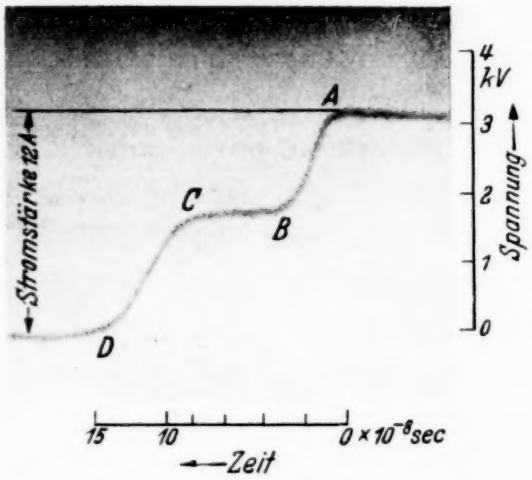



Fig. 19. Luft; $p = 500$ Tor. Durchschlagsspannung und Strom. Mittlerer Vorschaltwiderstand. Man vgl. die Beschriftung von Fig. 18.

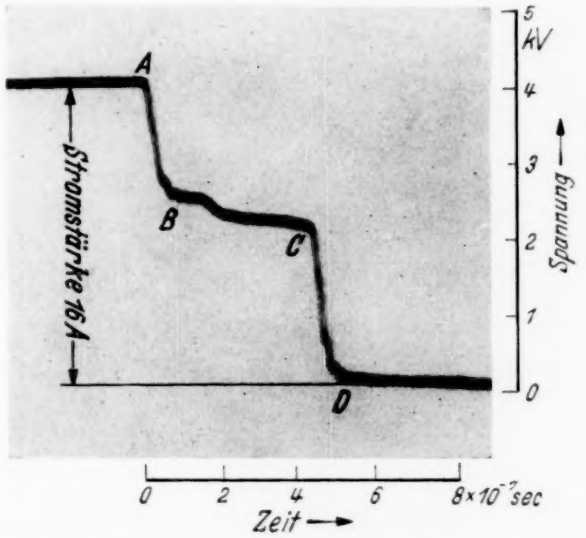



Fig. 20. Wasserstoff; $p = 600$ Tor. Durchschlagsspannung und Strom. Mittlerer Vorschaltwiderstand. Man vgl. die Beschriftung von Fig. 19. *Beim Vergleich mit Fig. 19 ist die zehnmal so langsame Zeitablenkung zu beachten.*

Wir hatten in Abschnitt 19 nachgewiesen, daß die Dauer eines Ionisierungsspiels bei konstanter Spannung umgekehrt proportional dem Druck ist. Wir werden somit schließen müssen, daß auch die im Oszillogramm

[1]) Diese Stufenform findet sich zuerst in der Arbeit von W. Rogowski, E. Flegler, R. Tamm, Arch. f. Elektrotechn. **18**, 506, 1927; vgl. weiter W. Rogowski, ZS. f. techn. Phys. **13**, 97, 1932. Die obige Erklärung der Stufe findet sich 1931 bei W. Rogowski, a. a. O. — [2]) K. Buss, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 266, 1932.

beobachteten Zeiten $T_L$ für die Kurvenzüge $AB$ dieser Gesetzmäßigkeit folgen müssen. Buss hat nun diese Zeiten in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Seine Spannungen sind zwar nicht, wie es für den Vergleich hätte sein müssen, systematisch bei veränderlichem Druck konstant gehalten worden, haben aber nicht stark geschwankt, weil er seine Funkenstrecke immer einer für seinen Oszillographen bequem meßbaren Spannung angepaßt hat. Man wird daher annehmen müssen, daß seine Werte für die gemessene Zeitdauer $T_L$ der Längsinstabilität sich wenigstens roh umgekehrt proportional dem Druck erweisen müssen.

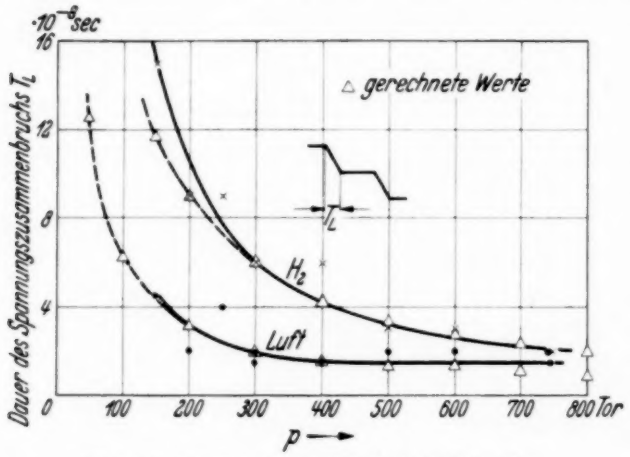



Fig. 21. Dauer der Längsinstabilität $T_L$.
Kurve: beobachtete Werte, △ gerechnete Werte.

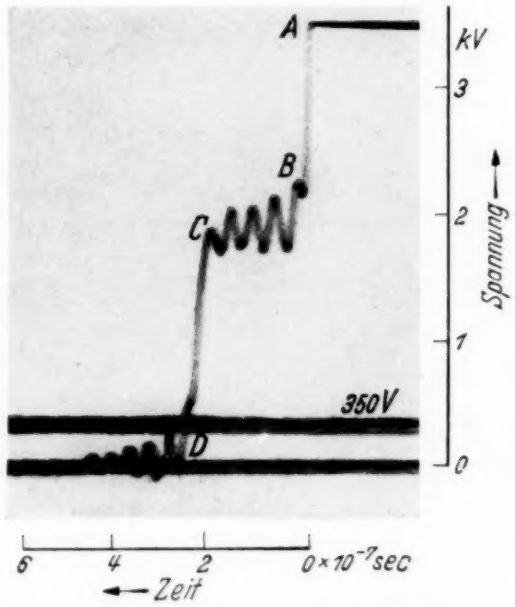



Fig. 22. Abschluß des Durchschlagsvorgangs. Bei $D$ bereits Bogenspannung.
Druck $p$ = 400 Tor. Ursache der Meßkreisschwingung. Merkliche Kapazität der (zur Steigerung der Empfindlichkeit) benutzten großen Ablenkplatten.

Dies stimmt, wie wir aus Fig. 21 sehen, sogar recht befriedigend sowohl für Wasserstoff wie für Luft. Daß die Zusammenbruchszeit $T_L$ bei Wasserstoff größer ausfällt als bei Luft, hängt meines Erachtens damit zusammen, daß, bezogen auf gleiche Spannung und Druck, die Schlagweite des Wasserstoffs im Nahdurchschlag wesentlich größer ist als bei Luft, was sich auch in der kleinen Stromdichte des Wasserstoffs im normalen und anomalen Kathodenfall bekundet.

Der letzte Teil $CD$ der Oszillogramme 20 u. 21 kann durch Raumladungswirkung allein nicht erklärt werden. Er gehört nicht mehr einer Glimm-, sondern bereits der durch sekundäre Effekte begünstigten Bogenentladung an. Zum Beweis hierfür wird das Oszillogramm 22 gebracht[1]), wo die Stufe zu sehen und durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Oszillo-

[1]) Vgl. K. Buss, a. a. O.

graphen auch die Höhe der Restspannung abgelesen werden kann. Zum Vergleich ist die Minimumspannung von rund 350 Volt eingetragen. Die Absenkung der Spannung geht bis auf die bekannten niedrigen Bogenspannungen vor sich, jedenfalls weit unter die Minimumspannung[1]).

Stellen tatsächlich die Kurvenstücke $CD$ den Übergang in die Bogenentladung dar, so liegt es nahe, die Länge der Stufe mit der erforderlichen Zeit zu hinreichender Erhöhung der Temperatur des Entladungskanals zu begründen[2]). Setzen wir für eine erste Überschlagsrechnung die Stufenspannung und den Stufenstrom als konstant an, so ergibt sich, nach Ausdruck (12), daß die Zeiten $T_s$ für diese (adiabatische) Erwärmung des Entladekanals sich mit $1/p^2$ ändern sollen. Diese Gesetzmäßigkeit ist nun bei den Bussschen Messungen für Luft ausgezeichnet erfüllt (vgl. Fig. 23). Bei Wasserstoff ist die Übereinstimmung wesentlich schlechter. Dies liegt aber daran, daß Wasserstoff große Stufenlängen aufweist. Bei langer Stufe nimmt, wie man leicht nachweist, bei den bei Buss vorliegenden Verhältnissen (hohe Stufenspannung) die zugeführte Leistung während der Stufendauer zu. Dies hat zur Folge, daß die Stufenlänge kürzer ausfallen muß, als dem $1/p^2$-Gesetz entspricht. In den nachgewiesenen Übereinstimmungen scheint uns ein genügend überzeugender Beweis dafür vorzuliegen, daß Temperaturionisierung noch während des Durchschlagsvorgangs einzusetzen vermag.

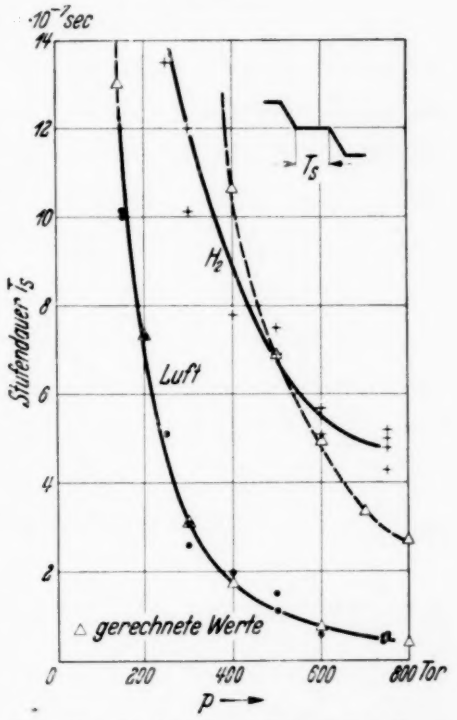



Fig. 23. Stufendauer (Dauer der Querinstabilität) in Abhängigkeit vom Druck. Kurve: beobachtete Werte, △ gerechnete Werte.

Weshalb zeigt der Wasserstoff wesentlich größere Stufen als Luft? Der Hauptgrund hierfür liegt darin, daß Wasserstoff im anomalen Kathodenfall, der, wie wir hier bereits vorgreifend erwähnen, mit der Endphase der Längsinstabilität in Beziehung zu bringen ist, eine mehr als zehnmal so kleine Stromdichte hat als Luft[3]). Da im Oszillogramm bei Luft und Wasser-

[1]) Der Erklärung eines zu Fig. 20 ähnlichen Oszillogramms bei J. Franck u. A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929, können wir uns nicht anschließen. — [2]) Schon J. Slepian (a. a. O.) hat darauf hingewiesen, daß beim Durchschlag möglicherweise Temperaturionisierung eine Rolle spielt. — [3]) Vgl. A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **59**, 433, 1930.

stoff bei Anfang der Stufe ungefähr die gleichen Ströme vorhanden sind, ist der Kanalquerschnitt bei Wasserstoff bei Anfang der Stufe etwa zehnmal größer als bei Luft. Auch hat Wasserstoff etwa zweimal größere Feldbereiche im Nahdurchschlag. Das zu erwärmende Volumen ist daher bei Wasserstoff etwa zwanzigmal so groß als bei Luft. Hiernach sollte die Stufe bei Wasserstoff etwa zwanzigmal länger dauern als bei Luft[1]).

Andere haben zur Erklärung großer Neigung des Wasserstoffs zur Stufenbildung auf seine hohe Wärmeleitfähigkeit hingewiesen. Zweifellos hat auch diese Eigenschaft einen gewissen Einfluß. Aber die Wärmeabfuhr wird bei Wasserstoff wieder dadurch ungünstiger, daß bei seinem Entladekanal das Verhältnis Oberfläche : Volumen wesentlich kleiner ist, als beim Entladekanal in Luft.

Nachdem die wesentlichen Gründe der Stufenbildung erkannt sind, lohnt es sich, nochmals ein sorgfältiges Beobachtungsmaterial zu sammeln und es mit der gewonnenen theoretischen Einsicht in Beziehung zu bringen. Derartige Versuche sind von meinen Mitarbeitern ebenfalls aufgenommen.

*c) Hoher Druck und höhere Spannungen.* Auch hier beginnt der Durchschlag mit der Townsendschen Instabilität (Phase 1, vgl. Abschnitt 24).

Mit Entstehung der Raumladung (Phase 2) wird das instabile Anwachsen des Stromes verstärkt, und zwar in dem vorliegenden Bereich von Spannungen, nicht allein durch verstärkte positive Ionisierung, sondern auch durch verstärkte Elektronenionisierung, namentlich wenn die Anfangsfeldstärke im Gebiete starker positiver Krümmung des Elektronenionisierungskoeffizienten liegt (Abschnitt 11). Diese Phase entgeht aber der Beobachtung im Oszillogramm, da die Stromstärken zwar stark anwachsen, aber selbst noch sehr klein sind und im allgemeinen keinen beobachtbaren Spannungsabfall im Oszillogramm verursachen (Abschnitt 21). Hat der Bildpunkt der Entladung das Maximum der Elektronenionisierung überschritten, so kehrt sich der Einfluß der Feldzusammenschnürung auf die Elektronenionisierung um, letztere wird geschwächt, *die Feldzusammenschnürung aber trotzdem vorwärts getrieben, weil der Ionisierungsanstieg über 1 liegt.* Von nun sollte alles qualitativ so verlaufen wie im Falle *b*), wenn lediglich Raumladung und keine sekundären Einflüsse ins Spiel kommen. Aber letztere sind bei höherem Druck besonders stark zu erwarten. Insbesondere kann es sein, daß bereits vor Erreichung des Endes der Längsinstabilität

[1]) Herabgesetzt wird dieser starke Betrag allerdings im bescheidenen Maße dadurch, daß bei Wasserstoff sowohl bei der Molekel wie beim Atom die Ionisierungsspannung etwas niedriger ist als bei Stickstoff.

Thermoionisierung einsetzt. Dann muß die Stufe verschwinden und gleichzeitig muß als Endspannung des Durchschlagsvorganges die Bogenspannung erscheinen. Das wird durch viele Oszillogramme bestätigt. Das Ausbleiben der Stufe geht aus Fig. 1 hervor.

### *27. Stoßdurchschlag.*

Damit beim Stoßdurchschlag und einem einzigen Anfangselektron in kurzer Zeit der Durchschlag erzwungen wird, muß die Spannung entsprechend *weit über die statische Durchschlagsspannung gesteigert werden.* Bereits beim ersten Lawinenlauf wird dann so viel Raumladung und Feldzusammenschnürung hervorgebracht, als der statische Durchschlag erst nach vielen Ionisierungsspielen ergibt[1]). Phase 1 des statischen Durchschlags fällt daher ganz weg. Die zeitliche Abkürzung der Feldzusammenschnürung wird beim Stoßdurchschlag eben durch Überspannungen wett gemacht. In der Tat hat Viehmann (a. a. O.) bereits bei Stößen von $10^{-3}$ sec leichte Überspannungen nachweisen können. Im übrigen vollzieht sich alles qualitativ genau so, wie es beim vorgerückten statischen Durchschlag geschildert worden ist. Da die Spannungssenkung im Oszillogramm im wesentlichen erst gegen Ende der Phase 2 erfolgt, dürfen sich statischer und Stoßdurchschlag im Oszillogramm nicht merklich unterscheiden, was auch tatsächlich der Fall ist[2]). Selbst dann, wenn wir nur Raumladungswirkungen berücksichtigen, können wir jede beliebige Abkürzung des Durchschlagsvorganges erzwingen, wenn wir nur genügend hohe Überspannungen anwenden. Die Frage ist aber, ob nicht sekundäre Vorgänge stark herabsetzend auf die Höhe dieser Überspannungen wirken. Nach unserer Ansicht ist dies ausgesprochen der Fall. Namentlich sind hier außer der Temperaturionisierung der Eigenphotoeffekt der Entladung und Autoelektronenemission bei hohen Feldstärken in Betracht zu ziehen, die bereits in Zeiten von $10^{-8}$ sec imstande sind, die nötigen Nachlieferungselektronen von der Kathode her zu liefern[3]). Beide Einflüsse bewirken, daß bereits mit mäßigen Überspannungen der volle Durchschlagsvorgang in Zeiten von $10^{-8}$ bis $10^{-9}$ sec vor sich gehen kann, wobei, wie Strigel, a. a. O., nachgewiesen hat, selbst bei merklicher Bestrahlung das einzelne Elektron und nicht eine Schar von Elektronen den Durchschlag einleitet.

---

[1]) Vgl. Fußnote Abschnitt 21. — [2]) Auch die raumladungslose Townsendsche Theorie vermag bei Überspannungen Spannungssenkungen bis zur Höhe der statischen Durchschlagsspannung zu begründen. Aber nicht Spannungssenkungen bei gleichzeitiger Stromsteigerung. — [3]) W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **97**, 758, 1935.

### *28. Bestrahlung und Durchschlagssenkung.*

Noch auf eine weitere Eigenschaft der Entladung sei hingewiesen. Wir haben beim statischen Durchschlag oder beim Stoßdurchschlag vorausgesetzt, daß nur ein einziges Elektron sich von der Kathode loslöse. Auf diesen Fall beziehen sich, streng genommen, auch nur unsere bisherigen Gleichgewichtsbetrachtungen und somit die Fig. 7 und 10. Wenn dagegen mehrere Elektronen in einem gewissen Zeitabstand durch Fremdionisierung frei werden, so verschiebt sich unsere gabelförmige Gleichgewichtskurve nach kleineren Spannungen, wie dies Fig. 24 andeutet. Es sinkt sowohl die statische wie die Stoßdurchschlagsspannung ab, und zwar bei schwachen Bestrahlungen der Theorie nach proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte. Doch ist der Proportionalitätsfaktor eine Funktion des Feldbereiches[1]). Diese Aussage ist durch Versuche gut bestätigt worden[2]) und die Übereinstimmung kann als greifbarer Erfolg der theoretischen Durchdringung des Durchschlagsproblems angesehen werden.

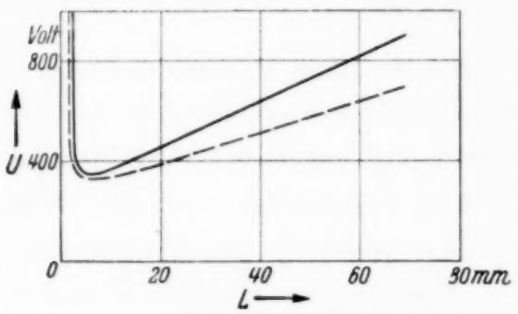



Fig. 24. ——— Gleichgewichts-(Durchschlags-)Kurve bei einem einzigen Anfangselektron. - - - - - Gleichgewichts-(Durchschlags-)Kurve bei merklicher Bestrahlung.

## III. Gasentladung.

### *29. Beziehungen zwischen Durchschlag und Gasentladung. Erste Näherung.*

Wir befassen uns mit der Gasentladung nur insoweit, als wir sie für die Darlegung ihrer Beziehungen zum Durchschlag brauchen. Im Abschnitt 16 hatten wir nachgewiesen, daß die Entladung beim Durchschlag aus einem mehr oder weniger instabilen Anfangszustand in einen stabilen Endzustand hereinkippt. Wir behaupten nun, diese stabile Endlage stimmt — von sekundären Einflüssen abgesehen — mit der gewöhnlichen Glimmentladung überein. Beim Durchschlag mußten wir — Stufenfeld vorausgesetzt — die stabilen Endzustände auf dem linken Gabelast der Gleichgewichtskurve (Fig. 7 und 10) suchen. Wir behaupten, soweit man das Feld einer Glimmentladung durch ein Stufenfeld annähern kann — und dies trifft für das Kathodengebiet noch zu —, sind Spannungen und Feld-

[1]) W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 362, 1935. — [2]) W. Rogowski u. A. Wallraff, a. a. O. Auf der Gautagung in Köln, 23. November 1935, haben W. Seitz u. W. Fucks, Aachen, und C. Deimel, Köln, über Versuche berichtet, die ebenfalls das Wurzelgesetz bei schwachen Bestrahlungen bestätigen.

bereiche bei der Glimmentladung ebenfalls dem linken Gabelast jener Figuren zu entnehmen. Es entspricht dem normalen Kathodenfall das Durchschlagsminimum. Die höheren Spannungen und kürzeren Feldbereiche des Gabelastes sind den anomalen Kathodenfällen zuzuordnen. Auch für die Glimmentladung kommen wir bei dieser Näherung wieder auf die Gleichgewichtsbedingung (2) zurück.

Als dies Ergebnis 1930/31 mitgeteilt wurde[1]), standen andere Erklärungen des Kathodenfalls hoch im Kurs. Compton und Morse[2]) hatten im Anschluß an ein von ihnen aufgestelltes Extrempostulat gefordert, es solle beim normalen Kathodenfall das Feld nach der Funktion $E = E_k\, e^{-kx}$ ($E_k$ Kathodenfeldstärke, $x$ Entfernung von der Kathode) abfallen, und es solle der Zahlenwert $k$ so gewählt werden, daß die Elektronenionisierung $\int_0^\infty \alpha \, \mathrm{d}x$ ein Maximum werde. Dieser Forderung hatte, um ihren einfachen Kern bloßzulegen, Steenbeck[3]) die Fassung gegeben, es solle die Elektronenionisierung unter Voraussetzung stufenförmiger Feldveränderungen einen Maximalwert erreichen. Verglichen mit unserem Ansatz wird somit bei diesen Autoren für den normalen Kathodenfall das Maximum des Faktors $(e^{\alpha L} - 1)$ [vgl. die linke Seite unserer Gleichgewichtsbedingung (2)] gefordert. Unsere Forderung (2) weicht hiervon ab. Sie ergibt für den normalen Kathodenfall einen Feldbereich und eine Spannung, bei denen wir das Maximum der Elektronenionisierung bereits stark überschreiten und *weit* in das Gebiet absinkender Elektronenionisierung vorstoßen[4]). Mit unserer Forderung, der Ionisierungsanstieg $\mu = \gamma\,(e^{\alpha L} - 1)$ solle

---

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **24**, 689, 1930; **25**, 569, 1931. — [2]) K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927. — [3]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 153, 129. — [4]) Bei Luft und 1 Tor liegt das Maximum der Elektronenionisierung etwa bei $E = 360$ Volt/cm. Bei dem gleichen Druck haben wir beim Durchschlagsminimum $E = 720$ Volt/cm. Beim normalen Kathodenfall ist die mittlere Feldstärke annähernd dieselbe wie beim Durchschlagsminimum, die Kathodenfeldstärke annähernd doppelt so hoch, also etwa 1400 Volt/cm. Bei einem anomalen Kathodenfall von 2000 Volt steigt $E$ etwa auf 19000 Volt/cm. Diese Zahlen beweisen, daß wir bereits beim Durchschlagsminimum weit unterhalb des Maximums der Elektronenionisierung liegen, und daß diese Schwächung beim normalen und anomalen Kathodenfall immer noch weiter fortgesetzt wird. Aber bei jeder Spannung stellt sich deshalb eine *bestimmte* Schwächung der Elektronenionisierung ein, weil sich auch $\gamma$ mit Spannung und Feldbereich (Feldstärke) ändert und hierzu nach Gleichung (2) eine bestimmte Größe der Elektronenionisierung gehört. Ohne Berücksichtigung der $\gamma$-Änderungen vom Feldbereich würde jeder Grund für eine erneute Einstellung der Elektronenionisierung wegfallen; vgl. W. Rogowski, a. a. O.

den Wert 1 annehmen, treffen wir nicht nur den normalen Kathodenfall, sondern auch die anomalen Kathodenfälle. Wir kommen mit ihr dadurch zum normalen Kathodenfall zurück, daß wir nach der Minimalspannung fragen, mit der diese Forderung gerade noch erfüllt werden kann. Man hat den Übergang von der Forderung: Man bestimme den Maximalwert von $\int_0^\infty \alpha \, \mathrm{d}x$ zu der anderen Forderung: Es ist die Minimalspannung unter der Bedingung $\gamma' (e^{\alpha L} - 1) = 1$ zu errechnen, als „Feinheit" bezeichnet. Unseres Erachtens bedeutet er eine grundsätzlich andere physikalische Vorstellung, die auch in einer grundsätzlich anderen mathematischen Formulierung ihren Ausdruck findet.

Dennoch muß anerkannt werden, daß in der Aufdeckung eines Maximums der Elektronenionisierung (bei sich zusammenschnürendem Feld und bei konstanter Spannung) ein wichtiges Ergebnis für die Theorie der Gasentladung steckt. Denn dieses Maximum begrenzt ein Gebiet, in dem Schwächungen der Elektronenionisierung mit wachsender Raumladung erfolgen können. Es ist dies dasselbe Ergebnis, das wir Abschnitt 11 für den Durchschlag in einer anderen Begründung gefunden haben. Erst durch diese Erkenntnis werden unter gleichzeitiger Beachtung der Erhöhung der positiven Ionisierung mit wachsender Feldzusammenschnürung die stabilen Gleichgewichtszustände der Glimmentladung möglich[1]) (vgl. Abschnitt 11).

Indem wir der Gasentladung die Forderung (2) auferlegen, stehen wir in vollem Einklang mit einer von Seeliger[2]) ausgesprochenen Ansicht,

---

[1]) Bezüglich der geschichtlichen Entwicklung sei hinzugefügt: Das Maximum der Elektronenionisierung wird bestimmt: von R. Stoletow, C. R. **107**, 81, 1888 in Abhängigkeit vom Druck; 1927 von K. T. Compton u. P. M. Morse in Abhängigkeit von einer $e$-förmig abfallenden und sich stetig zusammenschnürenden Feldverteilung; 1929 von M. Steenbeck in Abhängigkeit von einem sich zusammenschnürendem Stufenfeld; 1930 wird von W. Rogowski die Änderung der Elektronenionisierung in Abhängigkeit von kleinen Feldverzerrungen, ausgehend vom homogenen Feld (Stufenfeld), untersucht. Bei R. Stoletow u. M. Steenbeck führt die Rechnung auf diejenige Feldstärke, die durch die Nullpunktstangente an die Ionisierungskurve bestimmt wird. Bei Rogowski ergibt sich als Feldstärke, von der ab Schwächungen der Elektronenionisierung erfolgen, diejenige, die dem Wendepunkt der Ionisierungskurve entspricht. Sie ist halb so groß wie die Stoletow-Steenbecksche. Stoletow wollte Änderungen des dunklen Vorstroms, Compton, Morse und Steenbeck Eigenschaften des normalen Kathodenfalls erklären. Rogowski kam zu seinem Ergebnis durch Betrachtungen über die Endphase des Durchschlags. — [2]) R. Seeliger, Naturwissensch. **16**, 666, 1928; Einführung in die Gasentladungen, I. Aufl., 1927, S. 346; II. Aufl., 1934, S. 434.

nach der bei der stationär brennenden Gasentladung ein Elektron über die Erzeugung positiver Ionen und deren Ionisierung bei Aufprall an der Kathode wieder Ursache eines neuen Elektrons wird (vgl. Fußnote Abschnitt 16). Aber bei Seeliger ergibt dieser Gedanke noch keine tragfähige Grundlage einer Theorie, da, wie er selbst ausdrücklich hervorhebt, ihm der Nachweis stabiler Gleichgewichtszustände bei dieser Vorstellungsweise nicht möglich zu sein schien. Infolgedessen erreicht diese Ansicht bei Seeliger nicht einmal die Rangstufe anderer Erklärungsweisen, z. B. der Compton-Morseschen. Es blieb im Ungewissen, ob hier tatsächlich der Kernpunkt des Problems liegt. Sie allein genügt auch noch nicht, um die Eigenschaften der Gasentladung zu begründen. Es müssen andere Bestimmungsstücke hinzutreten, die wir später in den Gleichungen (13), (14) und (16) bringen. In unserer Näherung ersetzen wir diese zusätzlichen Forderungen summarisch durch unser Stufenfeld. Alsdann führt jene Forderung wieder auf den aus der Durchschlagstheorie bekannten Ausdruck (2) zurück. Erst diese Behandlungsweise und unser Nachweis, daß mit Ausdruck (2) stabile Gleichgewichtslagen verträglich sind (Abschnitt 15), ergibt eine geeignete Grundlage. Erst wir haben, so weit wir sehen, erstmalig auf dieser Grundlage Spannung und Feldbereiche für den Kathodenfall festgelegt und den überzeugenden Nachweis geführt, daß für die Erklärung des Kathodenfalls nur diese Vorstellung in Betracht kommt und keine andere. Damit ist auch der volle Anschluß an das Durchschlagsproblem erreicht.

Steenbeck[1]) war der erste, der die Richtigkeit unseres Ansatzes erkannte und durch den Nachweis, daß experimentell bestimmte Spannungen und Feldbereiche sich unserer Gleichgewichtsbedingung (2) gut anpassen, einen wertvollen Beitrag zu unserem Problem gab.

Anders v. Hippel[2]), der in dem Übergang vom Maximum der Elektronenionisierung zu unserer Gleichgewichtsbedingung (2) angeblich nichts von Belang fand, aber in seinen „Gesetzen des Kathodenfalls" gerade unsere Beziehung (2) als unerläßliche Bedingung einbaute.

Es sei noch kurz ohne eingehenderen Beweis angeführt, daß sich auf der von uns gegebenen Grundlage erklären ließ: das Hehlsche Gesetz, die Ausdehnungs- und Zusammenziehungstendenz der Entladung im normalen Kathodenfall je nach der Stromstärke, die Verlängerung

---

[1]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **72**, 505, 1931. — [2]) A. v. Hippel, ebenda **76**, 6, 1932. Man vgl. hierzu auch die Arbeit W. Rogowski, ebenda **82**, 478 u. 479, 1933; daselbst auch unsere Stellungnahme zu der von Herrn v. Hippel zitierten Arbeit W. Dällenbachs, Phys. ZS. **26**, 483, 1923; vgl. auch R. Seeliger, Gasentladungen I. Aufl., S. 414, Anm. 30, 1927.

den Wert 1 annehmen, treffen wir nicht nur den normalen Kathodenfall, sondern auch die anomalen Kathodenfälle. Wir kommen mit ihr dadurch zum normalen Kathodenfall zurück, daß wir nach der Minimalspannung fragen, mit der diese Forderung gerade noch erfüllt werden kann. Man hat den Übergang von der Forderung: Man bestimme den Maximalwert von $\int_0^\infty \alpha \, dx$ zu der anderen Forderung: Es ist die Minimalspannung unter der Bedingung $\gamma\,(e^{\alpha L} - 1) = 1$ zu errechnen, als „Feinheit" bezeichnet. Unseres Erachtens bedeutet er eine grundsätzlich andere physikalische Vorstellung, die auch in einer grundsätzlich anderen mathematischen Formulierung ihren Ausdruck findet.

Dennoch muß anerkannt werden, daß in der Aufdeckung eines Maximums der Elektronenionisierung (bei sich zusammenschnürendem Feld und bei konstanter Spannung) ein wichtiges Ergebnis für die Theorie der Gasentladung steckt. Denn dieses Maximum begrenzt ein Gebiet, in dem Schwächungen der Elektronenionisierung mit wachsender Raumladung erfolgen können. Es ist dies dasselbe Ergebnis, das wir Abschnitt 11 für den Durchschlag in einer anderen Begründung gefunden haben. Erst durch diese Erkenntnis werden unter gleichzeitiger Beachtung der Erhöhung der positiven Ionisierung mit wachsender Feldzusammenschnürung die stabilen Gleichgewichtszustände der Glimmentladung möglich[1]) (vgl. Abschnitt 11).

Indem wir der Gasentladung die Forderung (2) auferlegen, stehen wir in vollem Einklang mit einer von Seeliger[2]) ausgesprochenen Ansicht,

---

[1]) Bezüglich der geschichtlichen Entwicklung sei hinzugefügt: Das Maximum der Elektronenionisierung wird bestimmt: von **R. Stoletow**, C. R. **107**, 81, 1888 in Abhängigkeit vom Druck; 1927 von K. T. Compton u. P. M. Morse in Abhängigkeit von einer *e*-förmig abfallenden und sich stetig zusammenschnürenden Feldverteilung; 1929 von M. Steenbeck in Abhängigkeit von einem sich zusammenschnürendem Stufenfeld; 1930 wird von W. Rogowski die Änderung der Elektronenionisierung in Abhängigkeit von kleinen Feldverzerrungen, ausgehend vom homogenen Feld (Stufenfeld), untersucht. Bei R. Stoletow u. M. Steenbeck führt die Rechnung auf diejenige Feldstärke, die durch die Nullpunktstangente an die Ionisierungskurve bestimmt wird. Bei Rogowski ergibt sich als Feldstärke, von der ab Schwächungen der Elektronenionisierung erfolgen, diejenige, die dem Wendepunkt der Ionisierungskurve entspricht. Sie ist halb so groß wie die Stoletow-Steenbecksche. Stoletow wollte Änderungen des dunklen Vorstroms, Compton, Morse und Steenbeck Eigenschaften des normalen Kathodenfalls erklären. Rogowski kam zu seinem Ergebnis durch Betrachtungen über die Endphase des Durchschlags. — [2]) R. Seeliger, Naturwissensch. **16**, 666, 1928; Einführung in die Gasentladungen, I. Aufl., 1927, S. 346; II. Aufl., 1934, S. 434.

nach der bei der stationär brennenden Gasentladung ein Elektron über die Erzeugung positiver Ionen und deren Ionisierung bei Aufprall an der Kathode wieder Ursache eines neuen Elektrons wird (vgl. Fußnote Abschnitt 16). Aber bei Seeliger ergibt dieser Gedanke noch keine tragfähige Grundlage einer Theorie, da, wie er selbst ausdrücklich hervorhebt, ihm der Nachweis stabiler Gleichgewichtszustände bei dieser Vorstellungsweise nicht möglich zu sein schien. Infolgedessen erreicht diese Ansicht bei Seeliger nicht einmal die Rangstufe anderer Erklärungsweisen, z. B. der Compton-Morseschen. Es blieb im Ungewissen, ob hier tatsächlich der Kernpunkt des Problems liegt. Sie allein genügt auch noch nicht, um die Eigenschaften der Gasentladung zu begründen. Es müssen andere Bestimmungsstücke hinzutreten, die wir später in den Gleichungen (13), (14) und (16) bringen. In unserer Näherung ersetzen wir diese zusätzlichen Forderungen summarisch durch unser Stufenfeld. Alsdann führt jene Forderung wieder auf den aus der Durchschlagstheorie bekannten Ausdruck (2) zurück. Erst diese Behandlungsweise und unser Nachweis, daß mit Ausdruck (2) stabile Gleichgewichtslagen verträglich sind (Abschnitt 15), ergibt eine geeignete Grundlage. Erst wir haben, so weit wir sehen, erstmalig auf dieser Grundlage Spannung und Feldbereiche für den Kathodenfall festgelegt und den überzeugenden Nachweis geführt, daß für die Erklärung des Kathodenfalls nur diese Vorstellung in Betracht kommt und keine andere. Damit ist auch der volle Anschluß an das Durchschlagsproblem erreicht.

Steenbeck[1]) war der erste, der die Richtigkeit unseres Ansatzes erkannte und durch den Nachweis, daß experimentell bestimmte Spannungen und Feldbereiche sich unserer Gleichgewichtsbedingung (2) gut anpassen, einen wertvollen Beitrag zu unserem Problem gab.

Anders v. Hippel[2]), der in dem Übergang vom Maximum der Elektronenionisierung zu unserer Gleichgewichtsbedingung (2) angeblich nichts von Belang fand, aber in seinen „Gesetzen des Kathodenfalls" gerade unsere Beziehung (2) als unerläßliche Bedingung einbaute.

Es sei noch kurz ohne eingehenderen Beweis angeführt, daß sich auf der von uns gegebenen Grundlage erklären ließ: das Hehlsche Gesetz, die Ausdehnungs- und Zusammenziehungstendenz der Entladung im normalen Kathodenfall je nach der Stromstärke, die Verlängerung

[1]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **72**, 505, 1931. — [2]) A. v. Hippel, ebenda **76**, 6, 1932. Man vgl. hierzu auch die Arbeit W. Rogowski, ebenda **82**, 478 u. 479, 1933; daselbst auch unsere Stellungnahme zu der von Herrn v. Hippel zitierten Arbeit W. Dällenbachs, Phys. ZS. **26**, 483, 1923; vgl. auch R. Seeliger, Gasentladungen I. Aufl., S. 414, Anm. 30, 1927.

der Feldbereiche (des Dunkelraums) an der Berandung der Entladung bei nicht vollbedeckt brennender Kathode, der Anstieg der Spannung des Kathodenfalls bei sich zusammenschnürender Entladung[1]), das Abreißen der Entladung aus inneren Gründen[2]), das auch keine noch so hohe Klemmenspannung bei noch so hohem Vorschaltwiderstand verhindern kann, die „Selbstinduktion" einer Entladung. Auch fließt aus unserer Auffassung zwanglos eine Formel für die Stromdichte, die wir bereits Abschnitt 16 mitgeteilt haben.

### *30. Grundlagen einer strengeren Theorie.*

Wir haben wiederholt betont, daß wir in unserem Stufenfeld nur eine erste Näherung sehen (vgl. Abschnitt 13). Es ist daher erwünscht, schon um über den Grad dieser Vereinfachung ein Urteil zu gewinnen, die Näherung einen Schritt weiter zu treiben. Dies ist auf folgender Grundlage geschehen[3]): Es werden die bekannten Stromgleichungen:

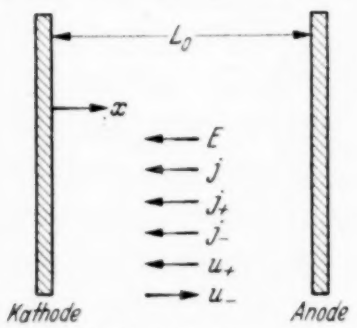


Fig. 25. $E$, $j$, $j_+$, $j_-$, $u_+$, $u_-$.

$$\left.\begin{aligned} j_+ &= \varepsilon\, p_+\, u_+; \qquad j_- = \varepsilon\, p_-\, u_-; \\ j &= j_+ + j_-; \qquad \frac{\mathrm{d}\,j}{\mathrm{d}\,t} = 0; \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$j$ Stromdichte, $p$ Trägerdichte, $u$ Geschwindigkeit, $\varepsilon$ Elementarquantum, ferner die Raumladegleichung (vgl. Fig. 25 und die eingetragenen Richtungen)

$$\frac{\mathrm{d}\,E}{\mathrm{d}\,x} = -4\pi\varepsilon\,(p_+ - p_-) = -4\pi\left(\frac{j_+}{u_+} - \frac{j_-}{u_-}\right) \tag{14}$$

und die Ionisierungsgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}\,j_-}{\mathrm{d}\,x} = \alpha\, j_- \tag{15}$$

zusammengestellt.

Wir machen weiter die Ansätze (vgl. Abschnitt 16)

$$u = k\sqrt{E} \tag{16a}$$

und

$$\alpha = c_1\, e^{-c_2/E}, \quad c_1, c_2 \text{ Konstante (Townsend).} \tag{16b}$$

---

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 572 ff., 1931; **27**, 523, 1932. — [2]) W. Fucks, ZS. f. Phys. **87**, 139, 1933. — [3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 643, 1932.

Durch Verknüpfung dieser Beziehungen erhalten wir Grundgleichung:

$$\frac{d}{dx}\left(\sqrt{E}\,\frac{dE}{dx}\right) - \alpha\left(E\,\frac{dE}{dx}\right) - \frac{4\pi j\alpha}{k_+} = 0. \tag{17}$$

Bei vorgegebener Stromdichte $j$ muß die Feldstärke $E$ dieser Differentialgleichung genügen: Hierzu treten noch Grenzbedingungen. Es muß sein an der Anode ($x = L_0$): $j_+ = 0$, an der Kathode ($x = 0$): $j_- = \gamma j_+$.

Schumann[1]) verdanken wir den Weg zur Integration der Gleichung (17). Indessen verwandte er nicht den obigen Ansatz (16 b) für $\alpha$, sondern einen anderen, nach welchem $\alpha$ quadratisch mit der Feldstärke $E$ ansteigt. Dies beeinflußt wesentlich, wie wir zeigen werden, den physikalischen Inhalt der von ihm erhaltenen Feldverteilungen.

Zunächst konnte ich nachweisen, daß sämtliche mit Gleichung (17) verträglichen Feldverteilungen der Gleichgewichtsbedingung

$$\gamma\,(e^{\int_0^{L_0}\alpha\,dx} - 1) = 1. \tag{18}$$

genügen, die nunmehr an die Stelle der Gleichung (2) als bekannte Erweiterung für inhomogene Felder tritt. Alle Feldverteilungen Schumanns sind somit Gleichgewichtsentladungen. Wegen des quadratischen Charakters seiner $\alpha$-Funktion (positive Krümmung) sind es aber lediglich *labile* Gleichgewichtsentladungen, die man sich etwa dadurch erhalten denken kann, daß ein mehr oder weniger vorgerücktes Durchschlagsstadium durch Spannungsabsenkung wieder ins (labile) Gleichgewicht gebracht wird (Kurvenzug $D\,E\,F$, Fig. 10).

Die Gleichung (17) ist aber imstande, sowohl das Durchschlagsproblem wie das Problem der stationären Gasentladung zu beschreiben, wenn man für den Ionisierungskoeffizienten *eine Kurve mit positiver und negativer Krümmung* ansetzt, was durch den Ausdruck (16) gewährleistet wird. Alsdann muß Gleichung (17) nach Abschnitt 15 sowohl auf instabile wie auf stabile Gleichgewichtsentladungen führen. Hier zeigt sich überzeugend die Fruchtbarkeit unseres Satzes von der Krümmung der Ionisierungskurve (Abschnitt 11). Freilich erforderte die Berücksichtigung von (16) einen neuen und nicht einfachen Rechnungsgang. Ich muß seinetwegen auf die Originalarbeit verweisen[2]). Hier sei nur das Ergebnis etwas näher erläutert.

---

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 194, 1930. Man beachte, daß Schumann abweichend von uns $U = \varkappa E$ setzt. Doch ist unser Ansatz für den für uns in Betracht kommenden Feldstärkenbereich besser geeignet. — [2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 643, 1932.

### *31. Ergebnisse der strengeren Theorie.*

Offensichtlich führt die Gleichung (17) bei vorgegebenem Elektrodenabstand $L_0$, der durch die Grenzbedingungen in die Lösung eingeführt wird, und bei vorgegebenem Wert der Strömung $j$ auf eine ganz bestimmte Feldverteilung $E = f(x, L_0, j)$ und diese legt wieder eine bestimmte Spannung $U = \int_0^{L_0} f(x, L_0, j)\, dx$ fest: $U = F(L_0, j)$. Diese dreidimensionale Mannigfaltigkeit tritt nunmehr an Stelle der Ergebnisse der einfachen Theorie in Abschnitt 18. Auch die Feldstärke an der Kathode $E_k$ ist dann eine durch $L_0$ und $j$ mitgegebene Größe $E_k = g(L_0, j)$. Man kann daher immer statt der Elektrodenentfernung $L_0$ auch die Kathodenfeldstärke $E_k$ als unabhängige Größe einführen. Selbstverständlich ist für die gewöhnliche Beschreibung die Beibehaltung des Abstandes $L_0$ vorzuziehen, denn er ist eine leicht meßbare, sinnfällige Größe. Aber die mathematische Behandlung der Gleichung machte die Einführung der Kathodenfeldstärke $E_k$ als Parameter erforderlich und wir wollen diese Darstellung darum auch beibehalten.

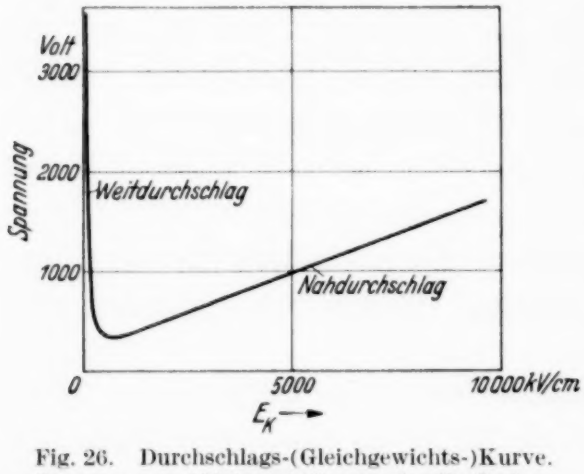



Fig. 26. Durchschlags-(Gleichgewichts-)Kurve. Spannung in Abhängigkeit von der Kathodenfeldstärke $E_k$. Druck in Atmosphären.

Für sehr kleine Stromdichten ($j \to 0$) wird die Gleichung (17) durch $E = \text{const}$ erfüllt und wir kommen mit Einschluß der Nebenbedingungen und der Gleichung (15) wieder, wie es sein muß, auf die Townsendsche Bedingung Gleichung (2) zurück. Die Gesamtheit der Werte $U = F(L_0, 0)$ ist also die Durchschlagskurve, die in der jetzigen Darstellung ($E_k$ statt $L_0$ als unabhängige Variable, Fig. 26) wieder ein gabelförmiges Aussehen zeigt. Nur hat sich die Lage von Nah- und Weitdurchschlag gegenüber der früheren Darstellung (Fig. 7) vertauscht.

Wird der Stromdichte $j$ ein konstanter, aber von Null verschiedener Wert beigelegt, so erhalten wir zur Durchschlagskurve Fig. 26 verwandte Kurven: Tragen wir sie alle in Parallelebenen zur $U$–$E_k$-Ebene im richtigen Abstand auf, so erfüllen die einzelnen Kurven die Oberfläche eines Gebirges und diese dreidimensionale Mannigfaltigkeit $U = F_0(E_k, j)$ geht aus dem Modell Fig. 27a und b hervor.

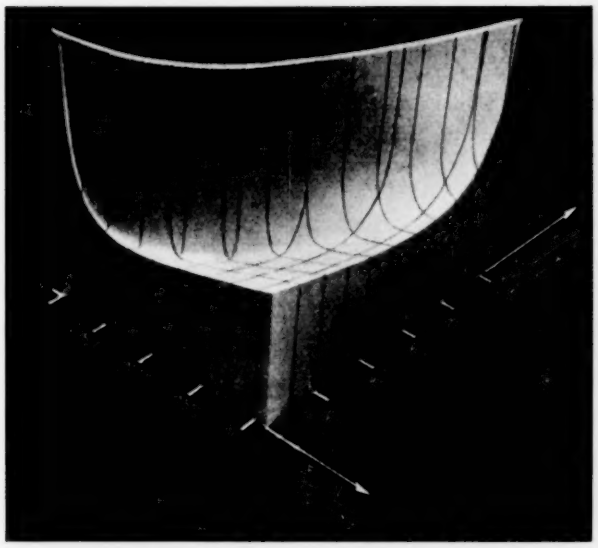
Zur vollständigen Beschreibung müssen wir noch die Abhängigkeit des Elektrodenabstandes $L_0$ von $E_k$ und $j$ kennen. Für diese ergibt die Rechnung den im Modell Fig. 28 dargestellten Zusammenhang[1]).

Früher konnten wir den Bildpunkt der Entladung durch zwei Größen ($U, L$ oder $U, E_k$) kennzeichnen. Jetzt wird er erst durch drei Größen (z. B. $U_k$, $E_k$ und $j$) festgelegt. Bei einer Gleichgewichtsentladung fällt der zugehörige Bildpunkt auf die Oberfläche unserer Gebirge. Bei instabil ansteigenden Entladungen müssen wir ihn im $U_1, E_k$, $j$-Raum oberhalb unserer Gebirge suchen. Dort ist nunmehr

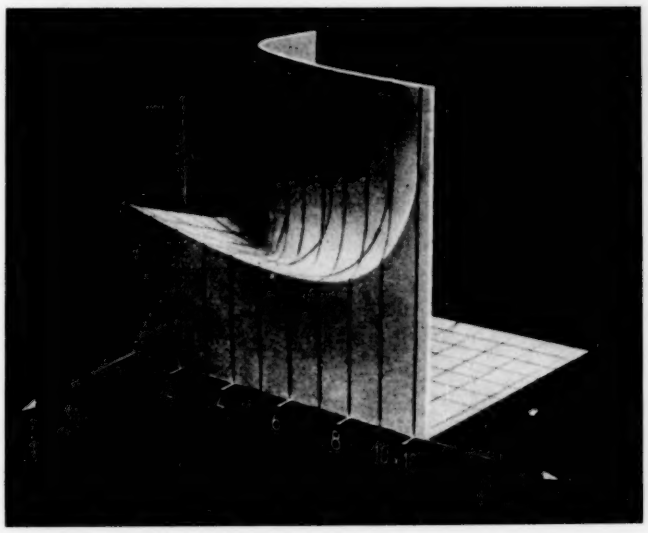
$$\mu = \gamma\,(e^{\int_0^{L_0} \alpha\,\mathrm{d}\,x} - 1)$$

größer als 1. Doch erfolgt die Bewegung des Bildpunktes nicht willkürlich im $U, E_k, j$-Raume, sondern ist an die Bedingung $L_0 = \text{const}$ gebunden. Es kommt für ihn, wie in der ersten Näherung, nur eine zweifach-unendliche Schar von Bewegungen in Betracht.

Es ist sicher, daß wir die Ergebnisse der Gleichungen (13) bis (17) auf Durchschlagsvorgänge anwenden dürfen. Es ist auch sicher, daß diese Gleichungen mit dem



a) Vorderansicht.



b) Seitenansicht.

Fig. 27. Modell der Zahlenbeziehung Spannung—Kathodenfeldstärke—Stromdichte.

[1]) Grundlage der Modelle: Die vordere Kurve ($j = 0$) stimmt mit der Durchschlagskurve überein. Berechnet ist $\mathrm{d}U/\mathrm{d}j$ und $\mathrm{d}L/\mathrm{d}j$ für $j = 0$. Ebenso die Grenzstromdichtung für die $U$ und $L$ unendlich werden.

Ansatz 16b für $\alpha$ zu *stabilen* Gleichgewichtsentladungen führen. Es ist aber von vornherein nicht sicher, daß diese stabilen Gleichgewichtsentladungen mit der normalen Glimmentladung übereinstimmen. Würde eine solche Übereinstimmung nicht zutreffen, so müßten sich zwischen Durchschlag und Glimmentladung noch bisher nicht bekannte Zwischenstufen einschieben. Läßt sich die Übereinstimmung aber nachweisen, so geht der Durchschlag unaufhaltsam in die Glimmentladung über, ähnlich wie eine Explosion, nachdem sie einmal eingeleitet ist, einem endgültigen chemischen Gleichgewichtszustand zustrebt. Es war somit notwendig, und dies ist die Rechtfertigung unserer strengeren Theorie, die mit den Gleichungen (13) bis (17) verträglichen stabilen Entladungen zu berechnen und mit der Glimmentladung zu vergleichen. Es hat sich gezeigt, daß Lösungen der Gleichungen (13) bis (17) tatsächlich die wesentlichen Eigenschaften der üblichen Glimmentladung enthalten: das Gebiet des Kathodenfalls, der positiven Säule und des Anodenfalls. Freilich nicht als getrennte Teile, sondern als ein zusammenhängendes einheitliches Ganzes. Aber die früher dem Nahdurchschlag zugeordneten Gleichgewichtszustände fallen nun nicht mehr genau, wie zu erwarten war, mit denen der stationären Gasentladung zusammen. Bei unserer ersten Näherung stimmte der normale Kathodenfall mit dem Durchschlagsminimum überein. Wir entnehmen dem Modell 27 in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß bei der strengeren Rechnung der normale Kathodenfall (d. h. die minimale Brennspannung) etwas niedriger als das Durchschlagsminimum ausfällt (etwa 6%). Auch entsprechen die anomal brennenden Entladungen nicht genau in Spannung und Feldbereich dem Nahdurchschlag, sondern nur angenähert bei kurzen Elektrodenabständen. Bei größeren Elektrodenabständen, wo auf die positive Säule ein großer Teil der Spannung entfällt, können die Abweichungen sogar recht beträchtlich werden[1]).

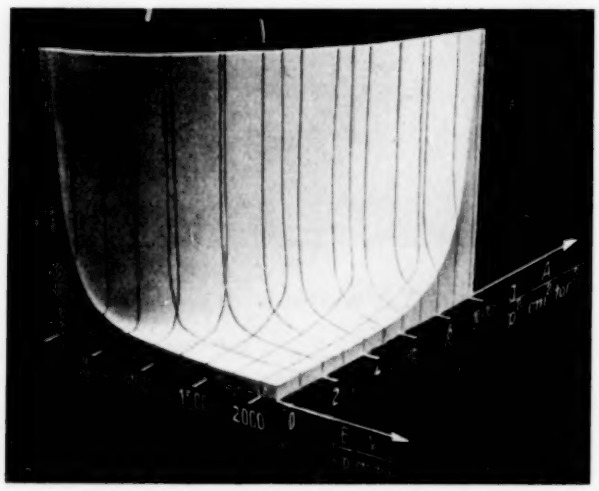


Fig. 28. Modell der Zahlenbeziehung: Elektrodenabstand $L_0$, Kathodenfeldstärke $E_k$ und Stromdichte $j$.

[1]) Obige Modelle und die ihnen zugrunde liegenden zahlenmäßigen Zusammenhänge beruhen, wie nochmals hervorgehoben werden muß, auf den

Um wieder auf den Durchschlag zurückzukommen, so haben wir in Fig. 29 für $L_0 = \text{const}$ die zugehörigen Spannungen in Abhängigkeit von $E_k$ und $j$ aufgetragen. Auch hier ergibt sich eine gabelförmige Kurve. Der Punkt $A$ gehört zu $j \to 0$. Er ist der gewöhnliche Zündpunkt. Der Kurvenzug $AB$ ist *instabilen* Gleichgewichtsentladungen mit Durchgang von Strom bei vollbedeckter Kathode zuzuordnen. Er ist z. B. für Fragen der Zündspannungserniedrigung bei Feldverzerrung (Problem der Rückzündungen) von Bedeutung. Der Punkt $C$ entspricht dem Brennen der Entladung im normalen Kathodenfall bei vollbedeckter Kathode. Der Kurvenzug $CD$ gehört zu anomalen Brennzuständen. Der gewöhnliche Durchschlag ist nun wieder das Kippen vom Zündpunkt $A$ entweder in den normalen ($C$) oder in einen anomalen Brennzustand ($D$) gekennzeichnet (siehe Fig. 29, wo einige Bildpunktkurven eingetragen sind).

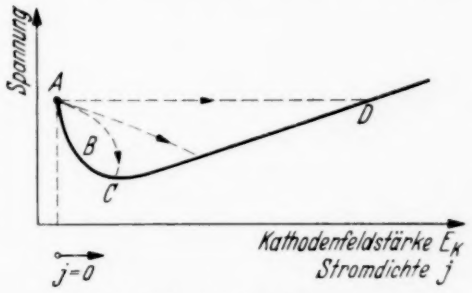


Fig. 29. Wege des Bildpunktes der Entladung. $L_0 = \text{const}$.

## *32. Rückblick.*

Wir gingen aus von der raumladungslosen Townsendschen Durchschlagstheorie. Wir ergänzten sie durch Berücksichtigung der Raumladungswirkungen. Unter Benutzung von Ansätzen, die auf dem Durchschlagsgebiete — bisher wenigstens — als zutreffend angesehen wurden, konnten wir sowohl die Durchschlagsvorgänge wie auch die stationäre Gasentladung unter einheitlichen Gesichtspunkten behandeln. Zwei bisher getrennte Gebiete wurden so ohne jeden Zwang aneinandergefügt. Nehmen wir in unsere Betrachtungen, was unschwer durch Wahl passender Grenzbedingungen

Gleichungen (13) bis (17) und nicht, wie Herr v. Hippel ZS. f. Phys. **97**, 466, 1935, Fußnote 2 angibt, auf der Raumladevorstellung von A. v. Hippel u. J. Franck. Auch irrt Herr v. Hippel, wenn er daselbst angibt, in den Modellen würden die Brennzustände des anomalen Kathodenfalls mit dem linken Zündast identifiziert. Das ist nur richtig für unsere erste Näherung (Stufenfeld), aber nicht für die genauere Rechnung der Abschnitte 30 und 31. Herr v. Hippel sucht neuerdings „Zünden", „Brennen" und „Abreißen" der Entladung in Anlehnung an die Gleichgewichtsbedingung (18) zu erklären. Wir haben dies von jeher getan. Doch ist Herr v. Hippel bei seinen Ausführungen, soweit sie das Nahdurchschlagsgebiet betreffen, zu verfehlten Schlüssen geführt worden. Wir verweisen auf unsere Abschnitte 15 bis 17 und Fußnote [2]) Abschnitt 17. Die von Herrn v. Hippel vermißte quantitative Behandlung auf Grund der Gleichgewichtsbedingung (18) (unter weiterer Berücksichtigung der Raumladegleichung) ist die von uns a. a. O. durchgeführte und oben skizzierte.

geschehen kann, auch noch die Fremdionisierung auf[1]), so können wir die Entwicklungsstadien einer Entladung bei Steigerung der Spannung verfolgen von ihrer unselbständigen Form aus in die labile Gleichgewichtslage, von dort aus in den Durchschlagsvorgang bis in ihr Einmünden in die stationäre Gasentladung. Im ganzen Gebiet ist es immer ein und dieselbe raumladungsbehaftete Entladung, die immer denselben Grundgleichungen (Abschnitt 30) unterworfen ist. Nur die einzelnen Erscheinungsformen wechseln. Auch der zeitliche Ablauf der Übergänge ist wenigstens einigermaßen zu überblicken (vgl. Abschnitt 21). Erst jetzt — vorher nicht — kann man mit einer gewissen Berechtigung behaupten, einen vollen Überblick über das Wesentliche des Durchschlagsvorganges, insbesondere über Beginn und Ende desselben, erzielt zu haben.

Es mag unsere Behauptung, mit den Ansätzen (13) bis (18) die normale Glimmentladung erfassen zu können, bei der Fülle von experimentellen Einzelerfahrungen vermessen erscheinen. Wir sind uns wohl bewußt, daß namentlich die Vernachlässigung der Elektronenanlagerung, der Rekombination, der Diffusion und anderer sekundärer Einflüsse in vielen Fällen Abweichungen ergeben können, die ihre genauere Berücksichtigung als wünschenswert erscheinen lassen. Dennoch stellt der hier vorgetragene Gedankengang unseres Erachtens gerade wegen seiner Vereinfachungen, geschichtlich gesehen, ein Etappe dar, die einmal erreicht werden mußte. Dabei kann schon jetzt gesagt werden, daß er den groben Zügen nach vielen Eigenschaften der Gasentladung qualitativ[2]) und, wie wir meinen, auch genügend quantitativ gerecht wird.

Wir müssen noch einmal auf das Extrempostulat von Compton und Morse[3]) zurückkommen. Gerade auf dieses hatte man für die Klärung der Vorgänge bei Gasentladungen große Hoffnungen gesetzt. Steenbeck begründet das Maximum der Elektronenionisierung bei stufenförmigem Feld in enger Anlehnung an dieses Prinzip. Selbst in seinem Nachweis, daß sich die beobachteten Kathodenfälle und Feldbereiche gut der von mir empfohlenen Gleichgewichtsbedingung (2) anpassen, sieht Steenbeck[4]) noch eine Bewährung des Extrempostulats von Compton und Morse. Zu dem gleichen Werturteil kommt auch v. Hippel[5]), der trotz

[1]) W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 362, 1935. — [2]) Das geben auch W. Weizel u. H. Fischer zu, die sonst sehr kritisch unserer Theorie gegenüberstehen; Ann. d. Phys. **24**, 209, 1935. — [3]) K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. (2) **30**, 305, 1927. — [4]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929; **72**, 505, 1931. — [5]) A. v. Hippel, ebenda **76**, 1, 1932.

Benutzung unserer Formulierung (2) den entscheidenden physikalischen Fortschritt dem Extrempostulat zuschreibt. Die genauere Betrachtung hat aber ergeben[1]), daß jenes Extrempostulat keine tragfähige Grundlage für die Behandlung der normalen Glimmentladung bildet und daß dieser Weg — wenn er auch geschichtlich seine Bedeutung gehabt hat (vgl. Abschnitt 29) — verlassen werden muß. Uns scheint daher ein Einschwenken in unsere Formulierung eine unaufschiebbare Notwendigkeit zu sein. Tatsächlich ist denn auch in dem vortrefflichen Buch von v. Engel und Steenbeck das Extrempostulat nicht mehr zu finden und für den normalen Kathodenfall unsere Formulierung aufgenommen worden[2]). Auch v. Hippel ist nicht mehr auf das Extrempostulat zurückgekommen und gibt heute als Grundforderung für die stationäre Gasentladung unsere Gleichgewichtsbedingung (18) an, die, wie wir hinzufügen, durch die Gleichung (13), (14) und (16) in der von uns durchgeführten Weise zu ergänzen ist.

---

[1]) W. Rogowski, ZS. f. Phys. **82**, 473, 1933. — [2]) A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen, Bd. II, S. 72. Statt des stufenförmigen Feldes ist bei diesen Autoren ein gradlinig abfallendes gewählt, dessen Elektronenionisierung bei W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 865, 1933 berechnet ist.

# Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern.

Von **Ludwig Bergmann** und **Joachim Hänsler** in Breslau.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1936.)

Mit Hilfe einer sehr empfindlichen Methode haben wir bei einer großen Zahl von Halbleitersubstanzen einen inneren lichtelektrischen Effekt untersucht, der darin besteht, daß unter dem Einfluß des Lichtes in der betreffenden Substanz ohne äußeres elektrisches Feld eine Elektronenbewegung einsetzt. Die Bewegung der Elektronen unter dem Einfluß des Lichtes findet bei einem Teil der Stoffe in der Richtung des einfallenden Lichtes statt analog dem von Dember gefundenen Kristallphotoeffekt, zum Teil erfolgt sie auch in umgekehrter Richtung. Die spektrale Verteilung dieses lichtelektrischen Effektes wird gemessen und der Zusammenhang mit der optischen Absorption wird bei einigen Stoffen näher untersucht.

*Einleitung und Problemstellung.* Dember hat 1931 an Einkristallen von Kupferoxydul, Proustit und Pyrargyrit[1]) und später auch an Zinkblende[2]) eine als Kristallphotoeffekt bezeichnete Erscheinung entdeckt, die darin besteht, daß das im Kristall absorbierte Licht längs seines Weges eine nach einer Exponentialfunktion abfallende Konzentration freier Elektronen hervorruft. Die Elektronen folgen dem Konzentrationsgefälle und bewegen sich mithin immer in Richtung des einfallenden Lichtes. Die Bewegungsrichtung der Elektronen ist also die gleiche wie bei dem Hinterwandsperrschichteffekt der Kupferoxydulsperrschichtzellen. Dieser Umstand macht es verständlich, daß bald der Einwand erhoben wurde, der Kristallphotoeffekt habe keine selbständige Existenz, sondern sei an das Vorhandensein einer Sperrschicht gebunden. Dieser Einwand erhielt wenig später noch dadurch eine experimentelle Stütze, daß Waibel und Schottky[3]) bei künstlichem Kupferoxydul wohl den Sperrschichteffekt fanden, aber mit sperrschichtfrei aufgedampften Metallelektroden keinen Kristallphotoeffekt erhielten. Inzwischen war es jedoch Dember und Barth[4]) gelungen, den Kristallphotoeffekt noch vollkommener herauszuschälen, indem sie eine aus einem natürlichen Kupferoxyduleinkristall geschnittene Platte so zwischen die Platten eines Kondensators brachten, daß zwischen den Elektroden und dem Kristall jeweils ein 1 mm breiter Luftspalt bestand. Belichtet wurde durch die vordere Kondensatorplatte hindurch mit intermittierendem Licht und die nun auftretende Wechsel-

---

[1]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554 u. 856, 1931. — [2]) H. Dember, Naturwiss. **20**, 758, 1932. — [3]) F. Waibel u. W. Schottky, Phys. ZS. **33**, 583, 1932. — [4]) H. Dember u. G. Barth, ebenda **33**, 207, 1932.

spannung wurde verstärkt. Bei dieser Versuchsanordnung ist die Mitwirkung einer Sperrschicht ausgeschlossen, und man muß annehmen, daß der Kristallphotoeffekt eine selbständige Existenz besitzt. Daß Waibel und Schottky den Kristallphotoeffekt nicht fanden, kann möglicherweise den Grund haben, daß die Verfasser nur künstliches Kupferoxydul untersuchten. Auch Mönch und Stühler[1]) konnten bei ähnlichen Versuchen den Effekt bei künstlichem Kupferoxydul nicht finden, wohl aber an natürlichen Kristallen verschiedener Herkunft, was sie durch die verschiedenen Dunkelleitfähigkeiten der natürlichen und künstlichen Kristalle erklärten.

Ebenfalls 1932 hat der eine von uns[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er unabhängig von Dember einen dem Kristallphotoeffekt analogen lichtelektrischen Effekt an einer ganzen Reihe von Stoffen entdeckte. Seine Versuchsanordnung war folgende: Der zu untersuchende Stoff wurde in pulverisierter Form mit Zaponlack als Bindemittel auf einem Deckgläschen in dünner Schicht aufgetragen. Dieses Präparat wurde zwischen zwei Kondensatorplatten, von denen die eine aus einer vorderseitig durchsichtig vergoldeten Glasplatte bestand, mit intermittierendem Licht bestrahlt. Der Kondensator wurde ohne jede zusätzliche Hilfsspannung an den Eingang eines Verstärkers angeschlossen. Die am Kondensator bei intermittierender Belichtung auftretende Wechselspannung wurde mit einem Röhrenverstärker verstärkt, an dessen Ausgang über einen Trockengleichrichter ein Milliamperemeter angeschlossen war. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man keine wohlausgebildeten Kristalle braucht, sondern mit minimalen Stoffmengen auskommt. Man untersucht so gewissermaßen den lichtelektrischen Effekt an den im Zaponlack eingebetteten Mikrokristallen. Auf diese Weise gelang es Bergmann, an 17 Stoffen einen lichtelektrischen Effekt nachzuweisen und denselben als Elektronenbewegung unter dem Einfluß des eingestrahlten Lichtes zu deuten. Es gelang ferner, die Abhängigkeit der Elektronenbewegung von der Richtung des eingestrahlten Lichtes, ob mit oder gegen die Lichtrichtung, bei einer Reihe von Stoffen festzustellen, so daß die Deutung als Kristallphotoeffekt an den mikroskopisch kleinen Stoffteilchen auf der Hand lag. Es wurden weiterhin Versuche angestellt, um die Abhängigkeit des Effektes von der spektralen Verteilung des einfallenden Lichtes zu studieren, und es konnte bereits die Vermutung ausgesprochen werden, daß ein Maximum des Effektes allgemein an den Stellen der maximalen Absorption des Lichtes in der betreffenden Substanz liegt.

---

[1]) G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **83**, 131, 1933. — [2]) L. Bergmann, Naturwiss. **20**, 15, 1932; Phys. ZS. **33**, 209, 1932.

Der Zweck vorliegender Arbeit war nun, mit der Methode von Bergmann weitere Substanzen auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit zu prüfen — es lag die Vermutung nahe, daß diejenigen Stoffe, die den bekannten inneren lichtelektrischen Effekt einer Leitfähigkeitsänderung bei Belichtung zeigen, auch den Kristallphotoeffekt zeigen würden — ihre spektrale Empfindlichkeit zu messen, den Zusammenhang der letzteren mit der optischen Absorption zu prüfen und schließlich einige Versuche zur weiteren Klärung dieses Effektes vorzunehmen. Es sei vorweggenommen, daß sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, daß sich die Hypothese, es handele sich hier um den Kristallphotoeffekt von Dember, nicht voll aufrecht erhalten läßt. Diese Annahme diente jedoch als Arbeitshypothese, und es wird zweckmäßig sein, sie solange beizubehalten, bis eine vollständige Klärung erreicht ist. Wir kommen in einem besonderen Abschnitt auf diesen Punkt zurück. Unter „lichtelektrisch empfindlich" soll im weiteren immer der oben beschriebene Effekt verstanden werden.

### *I. Auffindung neuer lichtelektrisch empfindlicher Stoffe.*

Ausgehend von den Stoffen, bei denen der eine von uns (l. c.) die Erscheinung des Auftretens einer selbständigen Photo-EMK gefunden hatte, wurden zunächst chemisch ähnliche Stoffe untersucht, und zwar insbesondere die Oxyde, Sulfide und Jodide der Metalle. Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Auswahl von Substanzen war, die Stoffe zu untersuchen, die den gewöhnlichen inneren lichtelektrischen Effekt zeigen. In diesem Zusammenhang wurde eine größere Reihe von Mineralien geprüft, insbesondere die $As_2S_3$- und die $Sb_2S_3$-Reihe der Giltigerze und der Bleispießglanze, soweit sie uns erreichbar waren.

*a) Versuchsanordnung.* Die Versuchsanordnung war so getroffen, daß das Licht einer Bogenlampe $P$ (Fig. 1a), nachdem es durch eine Kondensorlinse $K$ vereinigt war, durch eine Lochscheibe $L$ etwa 1000mal pro Sekunde unterbrochen und mit einer weiteren Linse $O$ auf die Versuchszelle $Z$ konzentriert wurde. Diese Zelle saß abgeschirmt in einem geerdeten Blechkasten und war durch eine Panzerleitung mit einem Röhrenverstärker verbunden. An den Ausgang des Verstärkers konnte wahlweise ein Telephon oder über einen Ausgangstransformator und Trockengleichrichter ein Meßinstrument angeschlossen werden.

Die Zelle war die bereits von Bergmann benutzte. Sie sei der Vollständigkeit halber hier nochmals kurz beschrieben und ist in der Fig. 2 im Querschnitt wiedergegeben. In einem Ring $a$ aus Isoliermaterial ist von der einen Seite ein Metallring $b$ eingeschraubt, der eine dünne Glas-

platte $c$, die auf der dem Metallring zugewandten Seite durchsichtig vergoldet ist, gegen den Ansatz $d$ andrückt. Die Metallhaut auf der Scheibe steht in leitender Verbindung mit dem Metallring $b$ und wird oberflächlich durch eine aufgelegte Glasscheibe $e$ geschützt. Von der anderen Seite läßt sich die lichtelektrisch zu untersuchende Substanz $g$, die zu diesem Zweck in gepulverter Form mit Zaponlack als Bindemittel in dünner Schicht auf ein rundes Mikroskopiergläschen von 25 mm Durchmesser und etwa 0,2 mm Stärke aufgebracht wird, und eine Aluminiumplatte $f$, die die zweite Kondensatorplatte darstellt, gegen die Scheibe $c$ mittels eines eingeschraubten Metallstückes $h$ und darauf angebrachter Feder $i$ anpressen. Die beiden am Ring $b$ und Metallstück $h$ angebrachten Stecker $k_1$ und $k_2$ dienen zum Anschluß der Zelle an Gitter und Kathode des Verstärkers.

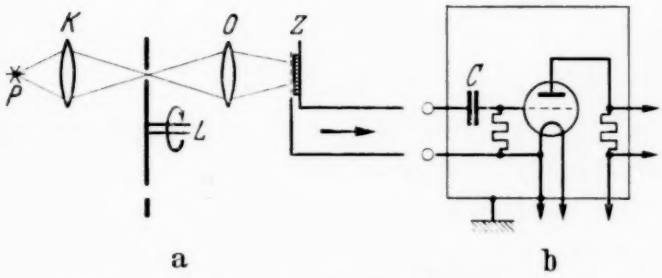



Fig. 1. a) Schema der Versuchsanordnung. b) Schaltung der Eingangsröhre des Verstärkers.

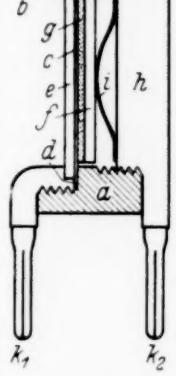



Fig. 2. Querschnitt der lichtelektrischen Zelle.

Als Verstärker diente bei den ersten Versuchen ein Dreiröhrenwiderstandsverstärker (Telefunken-Arcolette), dem eine transformatorisch angekoppelte vierte Stufe zugeschaltet werden konnte. Die oben beschriebene Zelle wurde direkt in die mit Gitter und Kathode verbundenen Buchsen des Verstärkers eingesteckt. Da die hiermit erzielte Verstärkung nur für die empfindlicheren Stoffe ausreichte, wurde später zu einem sechsstufigen Verstärker übergegangen. Dieser bestand aus einem dreistufigen widerstandsgekoppelten Photozellenverstärker von Siemens & Halske und einem transformatorisch angekoppelten dreistufigen widerstandsgekoppelten Endverstärker, dessen letzte Stufe zwei Röhren Re 134 in Parallelschaltung bildeten. Der Ausgang war wie oben. Der Photozellenverstärker besaß als Schutz gegen äußere Störungen zunächst eine 1 mm starke Abschirmung aus Eisenblech, dann eine etwa 10 mm starke Gummipolsterung und schließlich eine etwa 1 mm starke Bleiabschirmung, während der Endverstärker nur durch eine etwa 1 mm starke Blechabschirmung geschützt war. Beide Verstärker waren auf einem besonderen Gestell fest montiert, ihre Ver-

bindungsleitung sowie alle anderen in die Verstärker führenden Leitungen waren gepanzert. Der Heizstrom wurde für beide Verstärker einer gemeinsamen Akkumulatorenbatterie entnommen, während die Anodenspannung von zwei getrennten Anodenakkumulatorenbatterien von je 200 Volt geliefert wurde. Da eine direkte Anschaltung der Zelle an Gitter und Kathode der Eingangsröhre der soeben beschriebenen Verstärkeranordnung aus räumlichen Gründen nicht möglich war, andererseits aber eine zwischen Zelle und Verstärker notwendige, etwa 1 m lange Verbindungsleitung sich infolge ihrer Eigenkapazität als ungünstig erwies, wurde die Zelle direkt an Gitter und Kathode eines Einröhrenvorverstärkers angeschlossen, der in einem besonderen zylindrischen Metallgefäß untergebracht war, auf dessen Deckel die Zelle eingesetzt werden konnte. Dadurch waren die Verbindungsleitungen von der Zelle zu der ersten Röhre auf ein Minimum beschränkt. Das Schaltbild des Vorverstärkers ist aus der Fig. 1 b zu ersehen. Der in die Gitterleitung eingeschaltete Blockkondensator $C$ hatte den Zweck, zu verhüten, daß geringe zwischen Gitter und Kathode auftretende Spannungen als Vorspannung an die Zelle gelangen konnten. Der Aufbau von Zelle und Vorverstärker ist aus der Fig. 3 zu ersehen. Durch ein über die Zelle gesetztes leicht abnehmbares und mit dem Gehäuse des Verstärkers verbundenes Blechkästchen wurde die Zelle gegen äußere Störungen abgeschirmt.



Fig. 3. Ansicht von Zelle und Vorverstärker.

*b) Ergebnisse.* Zunächst wurde mit Glasoptik gearbeitet und damit bei einer Reihe farbiger Stoffe, die also eine Absorptionsbande im Sichtbaren haben, sowie bei einer Reihe grauer, erdfarbener Stoffe lichtelektrische Empfindlichkeit festgestellt. Danach wurden die Glaslinsen gegen Quarzlinsen ausgewechselt und damit eine Anzahl weißer Stoffe gefunden, deren lichtelektrische Empfindlichkeit im kurzwelligen Violett bzw. im Ultraviolett liegt, wie sich mit Hilfe von Filtern leicht feststellen ließ. Insgesamt wurden 76 lichtelektrisch empfindliche Stoffe gefunden, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Der Vollständigkeit halber sind die schon früher von Bergmann gefundenen Stoffe mit angeführt.

Tabelle 1.

| Name des Stoffes | Chemische Formel | Bezugsquelle [1]) bzw. Herstellungsart | Bemerkung [2]) |
|---|---|---|---|
| Kupferoxydul . . . . | $Cu_2O$ | a) Polykristalline Platte | a, c, d |
| | | b) 4 | |
| Kupferoxyd . . . . | $CuO$ | 1 | |
| Kupfersulfid . . . . | $Cu_2S$ | 5 | |
| Silberoxyd . . . . . | $Ag_2O$ | 1 | a |
| Silbersulfid . . . . . | $Ag_2S$ | 4 | a, c, d |
| Silberchlorid . . . . | $AgCl$ | aus $AgNO_3$-Lösung gefällt | a, b, c |
| Silberjodid . . . . . | $AgJ$ | 1 | a, b |
| Berylliumoxyd . . . | $BeO$ | Durch Glühen des $Be(OH)_2$ hergest. | b |
| Berylliumhydroxyd . | $Be(OH)_2$ | 1 | b |
| Magnesiumoxyd . . . | $MgO$ | Durch Glühen des $MgCO_3$ hergestellt | b |
| Magnesiumcarbonat . | $MgCO_3$ | 1 | b |
| Cadmiumsulfid . . . | $CdS$ | 7 | a |
| Cadmiumjodid . . . | $CdJ_2$ | 1 | b |
| Cadmiumselenid . . . | $CdSe$ | 5 | |
| Quecksilberoxyd . . . | $HgO$ | a) geglüht 1 | |
| | | b) gefällt 1 | |
| Quecksilbersulfid . . | $HgS$ | a) rein, rot 7 | a, c |
| | | b) Zinnober, rötlich 2 | |
| Quecksilberjodür . . | $HgJ$ | 7 | |
| Quecksilberjodid . . | $HgJ_2$ | 7 | a, c |
| Kupferquecksilberjodid | $2\,HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$ | 1 | a |
| Silberquecksilberjodid | $2\,HgJ_2 \cdot Ag_2J_2$ | 1 | a, b |
| Calciumoxyd . . . . | $CaO$ | Durch Glühen des $CaCO_3$ hergestellt | b |
| Calciumcarbonat . . . | $CaCO_3$ | 1 | b |
| Strontiumoxyd . . . | $SrO$ | Durch Glühen des $Se(OH)_2$ hergest. | b |
| Strontiumhydroxyd . | $Sr(OH)_2$ | 1 | b |
| Bariumoxyd . . . . | $BaO$ | Durch Glühen des $Ba(OH)_2$ hergestellt | b |
| Bariumhydroxyd . . | $Ba(OH)_2$ | 1 | b |
| Bariumsulfid . . . . | $BaS$ | 7 | b |
| Aluminiumoxyd . . | $Al_2O_3$ | Durch Glühen des $Al_2O_3 \cdot H_2O$ herstellt | b |
| Aluminiumoxydhydrat | $Al_2O_3 \cdot H_2O$ | 1 | b |
| Geglühtes Thallosulfid | | Durch Glühen des $Tl_2S$ hergestellt | c |
| Thallosulfid . . . . | $Tl_2S$ | 1 | a |
| Thalliumchlorid . . . | $TlCl_3$ | 7 | b |
| Zinnsäure . . . . . | $Sn(OH)_4$ | 1 | b |
| Bleisuboxyd . . . . | $Pb_2O$ | 5 | |
| Bleioxyd . . . . . | $PbO$ | a) zitronengelb 4 | |
| | | b) rötlichgelb 4 | |
| Mennige . . . . . | $Pb_3O_4$ | 1 | a |
| Bleichlorid . . . . . | $PbCl_2$ | 7 | b |

| Name des Stoffes | Chemische Formel | Bezugsquelle [1]) bzw. Herstellungsart | Bemerkung [2]) |
|---|---|---|---|
| Bleijodid . . . . . | $PbJ_2$ | a) 1<br>b) 7 | |
| Claustalit . . . . . | PbSe | 2 | |
| Realgar . . . . . | $As_2S_2$ | 2 | |
| Auripigment . . . . | $As_2S_3$ | 2 | |
| Antimontrioxyd . . . | $Sb_2O_3$ | 1 | b |
| Rotspießglanzerz . . | $Sb_2S_2O$ | 2 | |
| Antimonglanz . . . . | $Sb_2S_3$ | 2 | a, c |
| Antimonpentasulfid . | $Sb_2S_5$ | 7 | |
| Antimontrisulfid . . | $Sb_2S_3$ | 7 | c |
| Antimontrijodid . . . | $SbJ_3$ | 5 | |
| Breithauptit in Kalkspat eingebettet . . | NiSb | 2 | |
| Wismut . . . . . | Bi | 1 | |
| Wismutoxyd . . . . | $Bi_2O_3$ | 1 | |
| Wismutnitrat basisch | $OBiNO_3$ | 4 | b |
| Wismutglanz . . . . | $Bi_2S_3$ | 2 | c |
| Wismutjodid . . . . | $BiJ_3$ | a) 1<br>b) 5 | |
| Wismutoxyjodid . . | BiOJ | 7 | |
| Molybdenit . . . . . | $MoS_2$ | | a, c, d |
| Schwefel . . . . . | S | | |
| Selen grau met.. . . | Se | a) 4 auf Fe<br>b) Süddeutsche Apparatefabrik auf Fe<br>c) reinst. pulv. 1 | a, c, d |
| Selen rot . . . . . | Se | 1 | |
| Selentellurlegierung . | Se + Te | Verschiedene selbst hergestellte und formierte Legierungen | |
| Tellur . . . . . | Te | 4 | c |
| Manganblende . . . | MnS | 2 | |
| Jod . . . . . | J | 4 | a, c |
| Ferrioxyd. . . . . | $Fe_2O_3$ | 1 | |
| Ferrosulfid . . . . . | FeS | 6 | |
| Eisenselenid. . . . . | FeSe | 5 | |
| Ammoniumeisenalaun | $(NH_4)Fe(SO_4)_2$ | 1 | |
| Kristallviolett . . . . | | 1 | |
| Rosanilinhydrochlorid | | 1 | |
| Malachitgrün . . . . | | 1 | |
| Epiboulangerit . . . | | 2 | |
| Wolfsbergit . . . . . | | 2 | |
| | $As_2O_3$-Reihe der Giltigerze: | | |
| Lorandit . . . . . | $As_2S_3 \cdot 1\,Tl_2S$ | 2 | |
| Proustit . . . . . | $As_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ | 2 | c, d |
| | $Sb_2S_3$-Reihe der Giltigerze: | | |
| Miargyrit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 1\,Ag_2S$ | 2 | |
| Pyrargyrit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ | 2 | c, d |
| Stephanit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 5\,Ag_2S$ | 2 | |

| Name des Stoffes | Chemische Formel | Bezugsquelle [1]) bzw. Herstellungsart | Bemerkung [2]) |
|---|---|---|---|
| Polybasit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 9(Ag_2, Cu_2)S$ | 2 | |
| Livingstonit . . . . | $2\,Sb_2S_3 \cdot HgS$ | 3 | |
| Andorit . . . . . | $3\,Sb_2S_3 \cdot Ag_2S \cdot 2\,PbS$ | 3 | |
| Freieslebenit . . . . | $2\,Sb_2S_3 \cdot 5(Pb, Ag_2)S$ | 2 | |
| | $As_2S_3$-Reihe der Bleispießglanze: | | |
| Skeroklas. . . . . | $As_2S_3 \cdot 1\,PbS$ | 3 | |
| Baumhauerit . . . . | $3\,As_2S_3 \cdot 4\,PbS$ | 3 | |
| Dufrenoysit . . . . . | $As_2S_3 \cdot 2\,PbS$ | 2 | |
| Guitermanit . . . . | $As_2S_3 \cdot 3\,PbS$ | 2 | |
| Jordanit . . . . . | $As_2S_3 \cdot 4\,PbS$ | 2 | |
| | $Sb_2S_3$-Reihe der Bleispießglanze: | | |
| Zinckenit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 1\,PbS$ | 3 | |
| Plagionit . . . . . | $4\,Sb_2S_3 \cdot 5\,PbS$ | 3 | |
| Jamesonit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 2\,PbS$ | 3 | c |
| Boulangerit . . . . . | $2\,Sb_2S_3 \cdot 5\,PbS$ | 2 | c |
| Bournonit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 2\,PbS \cdot Cu_2S$ | 2 | c |
| Meneghinit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 4\,PbS$ | 2 | |
| Geokronit . . . . . | $Sb_2S_3 \cdot 5\,PbS$ | 2 | |

[1]) Die Nummern für die Bezugsquellen bedeuten: 1: Chem. Institut d. Universität Breslau, 2: Mineralog. Institut d. Universität Breslau, 3: Mineralog. Institut d. Universität Berlin, 4: Firma Schering-Kahlbaum, Berlin, 5: Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz, 6: Firma F. Reichelt, Breslau, 7: Hof- und Feldapotheke Breslau. — [2]) Es bedeutet a: Bereits von L. Bergmann, l. c., untersucht. b: Bei diesen Stoffen liegt das Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit im Ultraviolett. c: Diese Substanzen wurden bereits von anderen Autoren auf den inneren lichtelektrischen Effekt hin untersucht. Bezüglich dieser Untersuchungen sei auf das ausführliche Literaturverzeichnis in B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin, J. Springer, 1928, verwiesen. d: Daß bei Kristallen dieser Zusammensetzung bei Belichtung eine selbständige elektromotorische Kraft auftritt, ist bereits von anderer Seite gefunden worden. Siehe z. B. für $Ag_2S$: H. Sheldon u. P. H. Geiger, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 161, 1922; Phys. Rev. (2) **22**, 461, 1923; ferner W. A. Schneider, ebenda (2) **29**, 363, 1927; für $Cu_2O$: E. H. Kennard u. E. O. Dieterich, ebenda (2) **9**, 58, 1917; ferner H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554, 1931; für $MoS_2$: W. W. Coblentz, Journ. Wash. Acad. **12**, 411, 1922; ferner D. S. Steinberg, Ukr. Phys. Abh. **1**, 45, 1926; für Proustit: H. Dember, Phys. ZS. **32**, 856, 1931.

### *II. Messung der spektralen Empfindlichkeit.*

*a) Apparaturbeschreibung.* Das Licht einer 300 Watt-Projektionslampe $P$ (Fig. 4) wurde mit Hilfe eines zweilinsigen Kondensors $K$ auf den Eintrittsspalt $Se$ eines Monochromators konzentriert. Der im Institut gebaute Monochromator besaß ein dreistufiges Geradsichtprisma und ein Öffnungsverhältnis von etwa 1 : 3,5; er umfaßte das Wellenlängengebiet von 1400 bis 400 mμ, seine Dispersion betrug im Blau 200 Å/mm und im Rot 570 Å/mm. Dicht vor dem Eintrittsspalt wurde das Licht durch eine

Lochscheibe $L$ etwa 1000 mal pro Sekunde unterbrochen. Der auf einem Schlitten mit Schwalbenschwanzführung befestigte Austrittsspalt $Sa$ des Monochromators wurde mit Hilfe einer Spindel $Sp$, die durch das Uhrwerk $U$ gedreht wurde, durch das Spektrum hindurchbewegt. Direkt vor dem Austrittsspalt befand sich ein Objektiv $O$, dessen Brennweite so gewählt war, daß es die Ebene der Kollektorlinse $C$ des Monochromators auf die

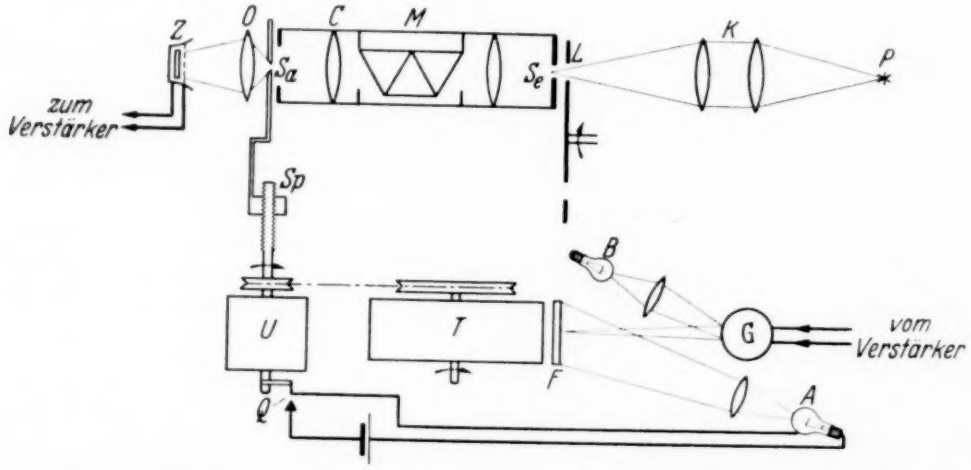



Fig. 4. Versuchsanordnung zur Messung der spektralen Empfindlichkeit.

Oberfläche der Zelle $Z$ abbildete. Die Zelle war in der oben angegebenen Weise an einen Verstärker angeschlossen, an dessen Ausgang über einen Gleichrichter das Drehspulspiegelgalvanometer $G$ angeschaltet war. Der gerade Faden einer Glühlampe $B$ wurde über den Spiegel des Galvanometers auf der Trommel $T$ eines photographischen Registrierapparates abgebildet. Vor der Trommel befand sich eine Zylinderlinse $Z$, die das Bild des Fadens zu einem Punkt auf der Trommelebene zusammenzog. Das durch geeignete Parallelwiderstände aperiodisch gemachte Galvanometer besaß eine Empfindlichkeit von $10^{-5}$ Amp. pro mm Ausschlag auf der Trommelebene. Die Registriertrommel wurde vom Uhrwerk $U$ gedreht, das, wie bereits oben erwähnt, gleichfalls den Vorschub des Austrittsspaltes besorgte. Bei jeder Umdrehung der Spindel wurde ein Kontakt $Q$ betätigt, der ein Glühlämpchen $A$ aufblitzen ließ. Diese Lichtblitze druckten auf der Registriertrommel zur Transportrichtung senkrechte Striche als Wellenlängenmarken auf das Registrierpapier. Die Übersetzungsverhältnisse der Anordnung waren so gewählt, daß einem Vorschub des Austrittsspaltes um 1 mm eine Strecke von 1 cm auf dem Registrierstreifen entsprach. Die Aufnahme einer Registrierkurve durch das ganze Spektrum, wie sie z. B. in der Fig. 5 im Original wiedergegeben ist, betrug etwa 1 Minute. Durch die in so kurzer Zeit erfolgende automatische Registrierung wurden Störungen im Ver-

stärker, Schwankungen der Umlaufzahl der Lochscheibe und Intensitätsänderungen der Lichtquelle weitgehend eliminiert.

Die erhaltenen Registrierkurven, die ein Bild der spektralen Empfindlichkeit der untersuchten Substanzen wiedergeben, sind noch in gewisser Weise verzerrt, und zwar durch die Energieverteilung der benutzten Lichtquelle, die Dispersion des Monochromators und schließlich durch ein nichtlineares Arbeiten von Gleichrichter und Verstärker. Die Energieverteilung der

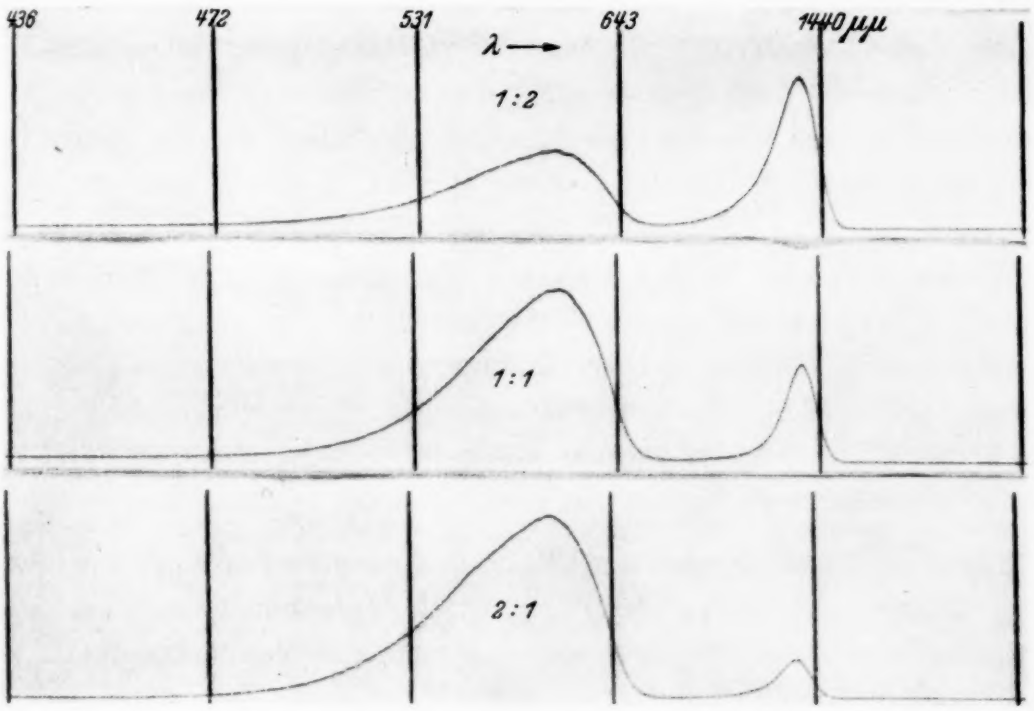



Fig. 5. Registrierkurven der lichtelektrischen Empfindlichkeit von Selen-Thallosulfidgemischen in den Mischungsverhältnissen 1 : 2, 1 : 1 und 2 : 1.

Apparatur wurde mit einer Thermosäule für die Lampenspannung von 27 Volt, mit der immer gearbeitet wurde, gemessen. Die Aufnahme der Dispersionskurve des Monochromators erfolgte im Sichtbaren mit Hilfe der Spektrallinien von H, He, Hg, Li, K und Rb. Die äußersten erreichten Punkte waren im Blau 434 mμ ($H\gamma$) und im Rot 787,5 mμ (Mittelwert der beiden Linien des Rb von 780 und 795 mμ, die nicht mehr getrennt wurden. Im Ultrarot wurden zwei Punkte fixiert, der eine bei 873 mμ als Mittelwert der Linien 852 und 894 mμ des Cs. Die Lage dieser Cs-Linien wurde mit einer Thallosulfidzelle festgestellt. Der andere Punkt bei 1,56 wurde folgendermaßen festgelegt: Eine mit einem Metallsalz getränkte Kohle sandte im Lichtbogen, wie uns aus anderen Versuchen bekannt war, neben anderen eine zwischen 1 und 2 μ liegende Linie aus. Es wurde nun die Erscheinung benutzt, daß ultrarotes Licht die Phosphoreszenz aus-

löscht. Eine kleine phosphoreszierende Platte wurde durch das Licht der Bogenlampe zunächst angeregt und dann in die Ebene des Monochromatoraustrittsspaltes gebracht. Innerhalb weniger Sekunden erschienen einige scharfe Linien schwarz auf hellem Grunde. Die Lage der für die Eichung in Frage kommenden Linie wurde genau festgelegt und ihre Wellenlänge mittels eines anderen Spektralapparates mit bekannter Dispersion gemessen.

Zur Kontrolle, ob der benutzte Verstärker im Bereich der in Frage kommenden kleinen Eingangsamplituden ($< 0{,}1$ Volt) linear arbeitete, wurde die Charakteristik des am Verstärkerausgang angeschlossenen Gleichrichters in Abhängigkeit von einer regulierbaren Wechselspannung aufgenommen und mit *der* Charakteristik verglichen, die der ganze Verstärker einschließlich Gleichrichter ergab, wenn an den Verstärkereingang eine meß- und regulierbare Wechselspannung über eine Potentiometeranordnung gelegt wurde. Aus der guten Übereinstimmung beider Charakteristiken ergab sich, daß der Verstärker in dem benutzten Frequenzbereich linear arbeitete. Mittels der drei Eichkurven (Energieverteilung der benutzten Lichtquelle, Dispersionskurve des Monochromators und Charakteristik des Gleichrichters) wurden sämtliche mit der automatischen Registrierung erhaltenen Kurven auf energiegleiches Spektrum umgerechnet.

Zur Untersuchung der im Ultraviolett empfindlichen Stoffe diente eine einfache, mit Quarzoptik improvisierte Spektrometeranordnung, da ein geeigneter Quarzmonochromator uns nicht zur Verfügung stand. Als Lichtquelle wurde dabei eine Bogenlampe benutzt; die Zelle war direkt am Austrittsspalt befestigt und wurde zusammen mit diesem durch den betreffenden Spektralbereich mit Hilfe einer Schlittenführung bewegt.

*b) Ergebnisse.* Von den in Tabelle 1 aufgeführten Stoffen konnte bei 37 Substanzen die spektrale Empfindlichkeit gemessen werden. Von einem Teil dieser Stoffe ist der Verlauf der spektralen Empfindlichkeit in den Kurven der Fig. 7 bis 9 bezogen auf energiegleiches Spektrum dargestellt. Von sämtlichen Stoffen wurde stets eine größere Zahl Registrierkurven aufgenommen, die untereinander gut übereinstimmten. Tabelle 2 bringt eine Aufzählung dieser quantitativ ausgemessenen Stoffe und in der Spalte 3 die Angabe der Wellenlänge, bei der das Maximum der Empfindlichkeit liegt. Bei einigen wenigen Stoffen, deren spektrale Empfindlichkeit wegen zu geringer Allgemeinempfindlichkeit nicht mehr aufnehmbar war, konnte nur das Maximum der Empfindlichkeit mit einem am Verstärker angeschalteten Telephon ermittelt werden. Diese Werte sind in der Tabelle 2 eingeklammert.

Tabelle 2.

| Name des Stoffes | Chemische Formel [1] | $\lambda_{max}$ in mμ | Relative Empfindlichkeit | Elektronenlaufrichtung |
|---|---|---|---|---|
| Kupferoxydul | $Cu_2O$ | | | |
| | Polykristalline Platte S | 557 | 0,1 | + |
| | Pulverform 4 | (531–538) | < 0,01 | + |
| Kupferoxyd | CuO | (596–606) | < 0,01 | — |
| Silberoxyd | $Ag_2O$ | 562 | 11 | + |
| Silbersulfid | $Ag_2S$ | 779 | 1 | + |
| Silberjodid | AgJ | je nach Vorbelichtung (340–440) | | — |
| Cadmiumsulfid | CdS | 475 | 5 | — |
| Cadmiumselenid | CdSe | 552 | 19 | + |
| Quecksilberoxyd | HgO geglüht | 509 | 6 | + |
| Quecksilbersulfid | HgS rot | 544 | 6 | + |
| Mineral Zinnober | HgS rötlich | | < 0,01 | — |
| Quecksilberjodür | HgJ | | < 0,01 | + |
| Quecksilberjodid | $HgJ_2$ | 553 ± 2 | 65 | + |
| Kupferquecksilberjodid | $2\,HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$ | 553 ± 2 | 23 | — |
| Silberquecksilberjodid | $2\,HgJ_2 \cdot Ag_2J_2$ | (392) | < 0,01 | — |
| Geglühtes Thallosulfid | | 1200 | 90—20 | + |
| Thallosulfid | $Tl_2S$ | 698 | 50—10 | — |
| Thalliumchlorid | $TlCl_3$ | 346 | | + |
| Bleisuboxyd | $Pb_2O$ | | < 0,01 | + |
| Bleioxyd | PbO rötlichgelb | | < 0,01 | — |
| Mennige | $Pb_3O_4$ | 511 | 5 | + |
| Bleijodid | $PbJ_2$ 7 | 504 | 25 | — |
| | $PbJ_2$ 1 | 499 | 41 | — |
| Claustalit | PbSe | | < 0,01 | — |
| Rotspießglanzerz | $Sb_2S_2O$ 2 | 527 | 4 | + |
| | $Sb_2S_2O$ aus Bräunsdorf | 527 | 9 | — |
| Antimonglanz | $Sb_2S_3$ | 633 | 65 | — |
| Wismutoxyd | $Bi_2O_3$ | (414) | | ? |
| Wismutglanz | $Bi_2S_3$ | 653 | 92 | — |
| Wismutjodid | $BiJ_3$ | 602 | 58 | + |
| Wismutoxyjodid | BiOJ | 541 | 4 | + |
| Antimontrijodid | $SbJ_3$ | | < 0,01 | — |
| Molybdenit | $MoS_2$ | 655 | 24 | — |
| Selen | Se met. auf Fe, 4 | 594 | 100 | — |
| | met. auf Fe, SAF | 589 | 100 | — |
| | reinst grau Pulv. | (589) | < 0,01 | — |
| | rot pulv. | (589) | < 0,01 | — |
| Selentellurlegierung | Se + Te auf Fe | 645 | 95 | — |
| Tellur | Te | | < 0,01 | — |
| Ferrioxyd | $Fe_2O_3$ | | < 0,01 | — |
| Eisenselenid | FeSe | | < 0,01 | — |
| Kristallviolett | | | < 0,01 | — |
| Epiboulangerit | | 706 | 17 | + |
| Wolfsbergit | | | < 0,01 | + |

| Name des Stoffes | Chemische Formel [1]) | $\lambda_{max}$ in mμ | Relative Empfindlichkeit | Elektronenlaufrichtung |
|---|---|---|---|---|
| | $As_2S_3$-Reihe der Giltigerze: | | | |
| Lorandit | $As_2S_3 \cdot 1\,Tl_2S$ | | | |
| | schmutziggelb | | < 0,01 | + |
| | dunkelrot | | < 0,01 | — |
| Proustit | $As_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ | 539 | 2 | — |
| | $Sb_2S_3$-Reihe der Giltigerze: | | | |
| Miargyrit | $Sb_2S_3 \cdot 1\,Ag_2S$ | | < 0,01 | — |
| Pyrargyrit | $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ | 571 | 0,1 | — |
| Stephanit | $Sb_2S_3 \cdot 5\,Ag_2S$ | | < 0,01 | — |
| Polybasit | $Sb_2S_3 \cdot 9(Ag_2, Cu_2)S$ | 1380 | 0,01 | + |
| Livingstonit | $2\,Sb_2S_3 \cdot HgS$ | 553 | 12 | — |
| Andorit | $3\,Sb_2S_3 \cdot Ag_2S \cdot 2\,PbS$ | | < 0,01 | + |
| Freieslebenit | $2\,Sb_2S_3 \cdot 5(Pb, Ag_2)S$ | 703 | 29 | — |
| | $As_2S_3$-Reihe der Bleispießglanze: | | | |
| Skeroklas | $As_2S_3 \cdot 1\,PbS$ | | < 0,01 | + |
| Baumhauerit | $3\,As_2S_3 \cdot 4\,PbS$ | | < 0,01 | + |
| Dufrenoysit | $As_2S_3 \cdot 2\,PbS$ | | < 0,01 | + |
| Guitermanit | $As_2S_3 \cdot 3\,PbS$ | 715 | 78 | + |
| Jordanit | $As_2S_3 \cdot 4\,PbS$ | 626 | 21 | + |
| | $Sb_2S_3$-Reihe der Bleispießglanze: | | | |
| Zinckenit | $Sb_2S_3 \cdot 1\,PbS$ | (653) | 32 | — |
| Plagionit | $4\,Sb_2S_3 \cdot 5\,PbS$ | 659 | 20 | — |
| Jamesonit | $Sb_2S_3 \cdot 2\,PbS$ | 650 | 3 | + |
| Boulangerit | $2\,Sb_2S_3 \cdot 5\,PbS$ | 645 | 54 | — |
| Bournonit | $Sb_2S_3 \cdot 2\,PbS \cdot Cu_2S$ | 686 | 30 | + |
| Meneghinit | $Sb_2S_3 \cdot 4\,PbS$ | | < 0,01 | — |
| Geokronit | $Sb_2S_3 \cdot 5\,PbS$ | 686 | 13 | + |

[1]) Die in dieser Spalte mit angeführten Zahlen geben die Bezugsquelle entsprechend der Anm. 1 auf S. 57 an.

Vergleicht man die hier gefundene spektrale Verteilung der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit der bei einer Reihe von Stoffen mittels der lichtelektrischen Leitfähigkeitsuntersuchung gefundenen Verteilung, so findet man durchweg, daß bei unseren Untersuchungen das Maximum nach kürzeren optischen Wellen verschoben ist. Dies dürfte in der hier benutzten Untersuchungsmethode, die mit intermittierendem Licht arbeitet, prinzipiell begründet sein. Bekanntlich ist der innere lichtelektrische Effekt mit einer gewissen Trägheit behaftet, und zwar ist diese im Rot größer als im Blau, so daß bei Benutzung intermittierender Einstrahlung der lichtelektrische Effekt im Rot eine scheinbar geringere Empfindlichkeit als im kurzwelligen Gebiet zeigt und damit eine Verschiebung der Stelle

maximaler Empfindlichkeit nach kürzeren Wellen vorgetäuscht wird. Auf diesen Punkt kommen wir noch an einer späteren Stelle S. 76 zurück. Es ist babsichtigt, die Trägheitserscheinungen des hier beschriebenen lichtelektrischen Effektes in einer späteren Arbeit ausführlich zu behandeln.

Spalte 4 der Tabelle 2 gibt einen Überblick über die relative Empfindlichkeit der einzelnen Stoffe. Als Einheitswert diente die Empfindlichkeit von grauem metallischen Selen, die gleich 100 gesetzt wurde. Verglichen wurden die mit monochromatischem Licht bei der jeweiligen Wellenlänge maximaler Ausbeute erhaltenen Werte. Die angegebenen relativen Empfindlichkeiten stellen nur Näherungswerte dar und sollen nur zu einem ersten Überblick dienen. Die Empfindlichkeit einer solchen Kondensatorzelle hängt — abgesehen von der Art des eingebrachten Stoffes — auch noch von der Dichtigkeit, mit welcher der Stoff die ausgeleuchtete Fläche bedeckt und zweitens von der Dicke der aufgetragenen Schicht ab. Es ist leicht einzusehen, daß die Empfindlichkeit der Zelle um so größer sein muß, je dichter der Stoff die Fläche bedeckt und andererseits je dünner die Schichtdecke ist. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Dicke der lichtelektrischen Schicht ist in der Fig. 6 dargestellt; als lichtelektrischwirksame Substanz diente Quecksilberjodid, das mit monochromatischem Licht von der Wellenlänge 540 mμ bestrahlt wurde.

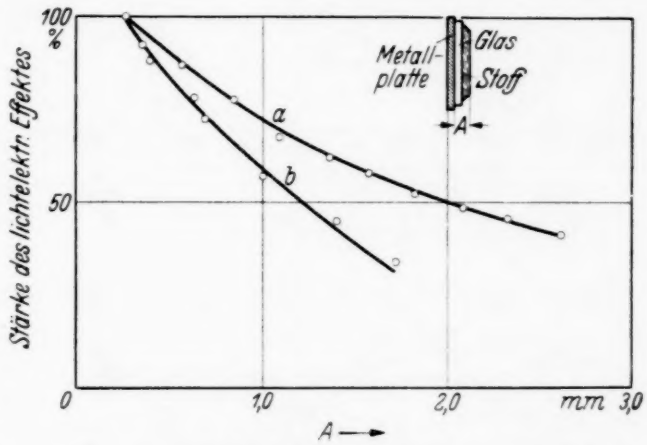



**Fig. 6. Abhängigkeit der Stärke des lichtelektrischen Effektes von der Dicke der in der Zelle befindlichen Schicht.**

Ausgegangen wurde von einem Glasplättchen mit der Dicke 0,181 mm und einer Quecksilberjodidstärke von 0,086 mm; die gemeinsame Dicke von 0,276 mm ist in der Fig. 10 als Abszisse eingetragen, die Stärke des hierbei auftretenden Effektes wurde gleich 100 gesetzt und als Ordinate aufgetragen. Nun wurde einmal die Dicke der Quecksilberjodidschicht beibehalten und die Stärke des Deckgläschens, auf dem der Stoff aufgetragen war, vergrößert (Kurve *a*) und zum anderen die Glasstärke beibehalten und die Quecksilberjodidschicht verstärkt (Kurve *b*). Man sieht, daß mit zunehmender Dicke des lichtelektrisch wirksamen Stoffes bzw. der Trägerplatte die Empfindlichkeit rasch abfällt. Daß beide Kurven außerdem voneinander abweichen,

dürfte seinen Grund in den verschiedenen Dielektrizitätskonstanten von Glas und dem Gemisch $HgJ_2$ mit Zaponlack haben. Auf Spalte 5 der Tabelle 2 kommen wir im nächsten Abschnitt zu sprechen.

Versucht man nun aus diesen Messungen einen Gesichtspunkt herauszuarbeiten, nach dem sich etwa die spektrale Lage des lichtelektrischen

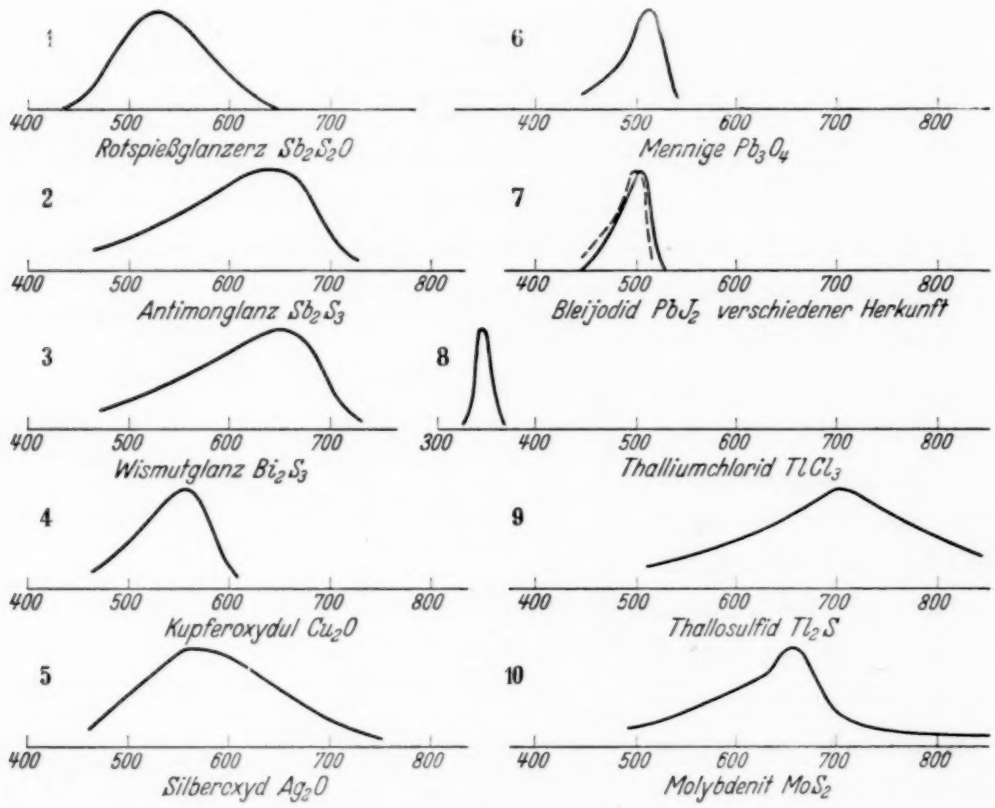



Fig. 7.

Fig. 7 bis 9. Spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes der untersuchten Stoffe.

Maximums bei den verschiedenen Stoffen bestimmt, so erkennt man zunächst folgende Gesetzmäßigkeit: Die Wellenlänge maximaler Ausbeute ($\lambda_{max}$) wird mit steigendem Molekulargewicht, d. h. mit kleiner werdender Gitterenergie der Stoffe größer, falls man mit den Kationen oder Anionen der untereinander verglichenen Verbindungen in einer Spalte des periodischen Systems bleibt. Behält man z. B. in einer Vergleichsreihe das Anion (z. B. $S_3$) bei und tauscht die Kationen mit dem Element mit dem kleinsten Atomgewicht beginnend (z. B. $As_2$) gegen das in derselben Reihe des periodischen Systems stehende Element mit dem jeweils größeren Atomgewicht aus (z. B. $Sb_2$, $Bi_2$), so wird die Wellenlänge maximaler Ausbeute mit steigendem Molekulargewicht größer. Die hier angedeutete Reihe mit

den zugehörigen Wellenlängen maximaler Empfindlichkeit ist folgende (siehe hierzu die Kurven 2 und 3 der Fig. 7):

| Stoff | $\lambda_{max}$ | Stoff | $\lambda_{max}$ |
|---|---|---|---|
| $As_2S_3$ | im Violett | $Cu_2O$ | 557 mμ |
| $Sb_2S_3$ | 633 mμ | $Ag_2O$ | 562 „ |
| $Bi_2S_3$ | 653 „ | | |

Das zweite aufgeführte Beispiel betrifft $Cu_2O$ und $Ag_2O$ (siehe die Kurven 4 und 5 der Fig. 7).

Die gleiche Gesetzmäßigkeit ergibt sich, wenn man bei einer Substanz das Kation festhält und die Anionen austauscht, wie folgende Beispiele

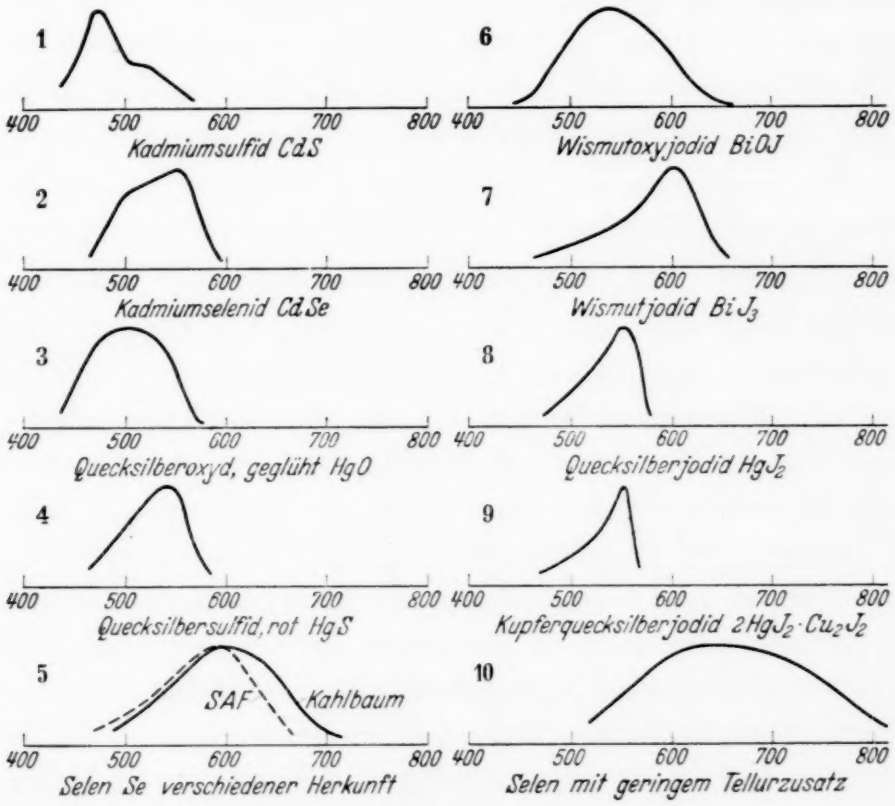



Fig. 8.

zeigen (siehe hierzu die Kurven 1 und 2, 3 und 4 in Fig. 8 sowie 1, 2 und 3 in Fig. 7):

| Stoff | $\lambda_{max}$ | Stoff | $\lambda_{max}$ |
|---|---|---|---|
| $Ag_2O$ | 562 mμ | $Sb_2O_3$ | im Ultraviolett |
| $Ag_2S$ | 779 „ | $Sb_2OS_2$ | 527 mμ |
| | | $Sb_2S_3$ | 633 „ |
| CdS | 475 „ | | |
| CdSe | 552 „ | $Bi_2O_3$ | 414 „ |
| | | $Bi_2S_3$ | 653 „ |
| HgO | 509 „ | | |
| HgS | 544 „ | | |

Ausnahmen von dieser Gesetzmäßigkeit wurden bei den untersuchten Stoffen nirgends gefunden. Bezieht man auf gleiche Kationenanzahl, so lassen sich zwei weitere Beispiele anführen (siehe Kurve 4 in Fig. 7 und Kurven 6 und 7 in Fig. 8):

| Stoff | $\lambda_{max}$ | Stoff | $\lambda_{max}$ |
|---|---|---|---|
| $Cu_2O$ | 557 mμ | $Bi_2O_3$ | 414 mμ |
| $Cu_2O_2$ | (596—606) mμ | $Bi_2O_2J_2$ | 541 „ |
| | | $Bi_2J_6$ | 602 „ |

In dem letzten Beispiel der Wismutverbindungen ist der Sauerstoff aus der 6. Gruppe des periodischen Systems sukzessive durch Jod aus der 7. Gruppe ersetzt worden. Dieses Verfahren ist nicht überall möglich, und es läßt sich in diesem Falle auch noch keine allgemeine Aussage machen.

Legiert man Selen ($\lambda_{max} = 594$ mμ) mit Tellur, so verschiebt sich das Maximum des Effektes um so weiter ins Rot, je höher der Tellurzusatz ist[1]). Bei der von uns dargestellten Legierung mit einem Tellurzusatz von etwa 10% war $\lambda_{max} = 645$ mμ (siehe die Kurven 5 und 10 in Fig. 8).

Unübersichtlich sind die Verhältnisse noch bei Doppelsalzen. Die Maxima des Quecksilberjodids sowie des Kupfer-Quecksilberjodids (Kurve 8 und 9 in Fig. 8) liegen beide bei 553 mμ. Das Maximum des Silber-Quecksilberjodids liegt jedoch bei 392 mμ. Möglicherweise spielt bei letzterem das Silberjodid (Maximum bei 340 bis 440 mμ) die entscheidende Rolle.

Die Tatsache, daß jedenfalls mit steigendem Molekulargewicht in den einzelnen Gruppen eine Verschiebung der Maximalempfindlichkeit nach dem Rot zu stattfindet, steht in Analogie zu der Erscheinung, daß auch die Alkalimetalle mit steigendem Atomgewicht eine Verschiebung des selektiven Photoeffektes nach dem roten Ende des Spektrums zeigen. So liegt bekanntlich beim Kalium die maximale Empfindlichkeit im blaugrünen Teil des Spektrums, während das Cäsium im gelben Spektralbezirk am empfindlichsten ist. Es verringert sich mit steigendem Atomgewicht die Austrittsarbeit der Elektronen, sei es, daß sie photoelektrisch oder auch durch Temperaturerhöhung freigemacht werden.

Neben den bisher behandelten chemisch reinen Stoffen wurde eine Reihe von Mineralien (siehe die Kurven in Fig. 9) untersucht. An diesen konnte unter anderem der Einfluß von Verunreinigungen auf den Effekt

[1]) Auf diese Möglichkeit, die maximale Empfindlichkeit von Selenzellen durch Tellurzusatz nach längeren Wellen zu verschieben, hat bereits F. Michelssen hingewiesen und experimentell an Selenwiderstandszellen diese Rotverschiebung bestätigt (ZS. f. techn. Phys. **11**, 511, 1930).

studiert werden. In den von uns untersuchten Reihen war mindestens eine Komponente ($As_2S_3$ bzw. $Sb_2S_3$) lichtelektrisch aktiv. Die zweite Komponente war bei den Giltigerzen ebenfalls aktiv, bei den Bleispießglanzen jedoch nicht. Auffällig ist, daß im letzten Falle die hinzukommenden inaktiven Moleküle eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung gegenüber den reinen aktiven Komponenten bewirken können. Dem Guitermanit

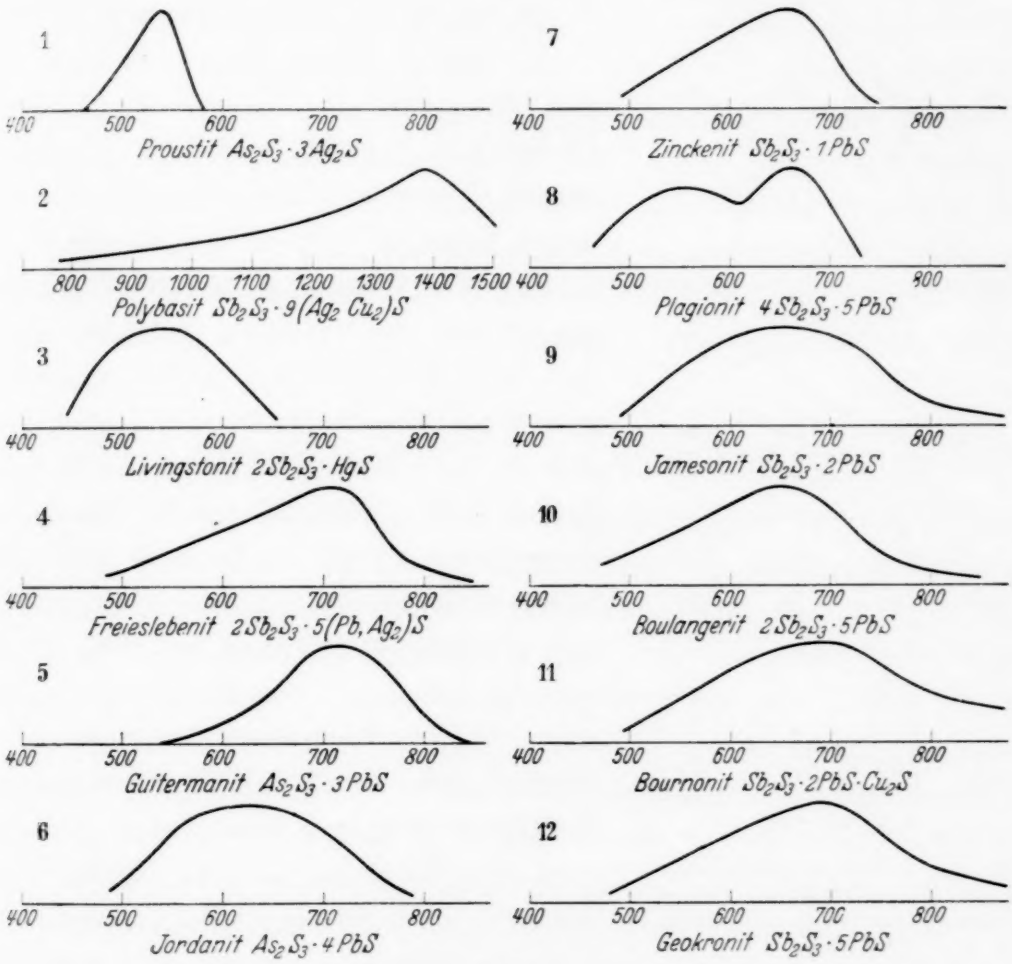



Fig. 9.

und dem Jordanit mit den Empfindlichkeiten 78 bzw. 21 steht das reine Arsensulfid mit einer Empfindlichkeit 0,01 gegenüber. Wodurch diese Empfindlichkeitssteigerung verursacht ist, ob durch Doppelsalzbildung oder eventuell auch durch Verunreinigungen, ließ sich bisher noch nicht einwandfrei klären. Deutlich erkennbar ist, daß sowohl bei den Giltigerzen sowie bei den Bleispießglanzen das Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit gegenüber dem reinen Antimonglanz ($\lambda_{max} = 633\ m\mu$) nach längeren Wellen hin verschoben ist. Eine Ausnahme bilden allerdings Pyrargyrit ($Sb_2S_3\,3Ag_2S$) und Livingstonit ($2\,Sb_2S_3, HgS$). Bei diesem letzteren Stoff scheint analog dem oben vermuteten Verhalten beim Silber-

quecksilberjodid die entscheidende Rolle das Quecksilbersulfid ($\lambda_{max}$ = 445 mμ) zu spielen und nicht das Antimontrisulfid, wie es bei den anderen Verbindungen dieser Reihe anzunehmen ist.

Es war nun interessant zu sehen, ob bei der Mischung zweier aktiver Stoffe sich die einzelnen Komponenten gegenseitig stören oder ob die Einzeleffekte ungestört bleiben und sich additiv zu einem Gesamteffekt zusammensetzen. Es wurden zu diesem Zwecke Wismutjodid und Bleijodid, die ihre maximale Empfindlichkeit bei 602 und 504 mμ haben, einzeln fein pulverisiert und in verschiedenen Gewichtsverhältnissen sorgfältig gemischt. Die Wägung wurde auf $1^0/_{00}$ genau ausgeführt. Das Gemisch wurde wie üblich mit Zaponlack auf ein Deckgläschen aufgetragen. Dabei stellte sich zunächst heraus, daß die verschieden schweren Teilchen der beiden Stoffe während des Trocknens des Zaponlackes in diesem je nach ihrem Gewicht verschieden stark absanken, so daß das getrocknete Präparat bei Bestrahlung von *der* Seite, die beim Trocknen oben lag, eine stärkere Komponente der leichteren Stoffteilchen besaß als dem Mischungsverhältnis entsprach bzw. bei Bestrahlung von der Rückseite eine zu starke Komponente der schwereren Teilchen. Um dies zu vermeiden, wurde mit möglichst dünnen Schichten und der geringst möglichen Menge Zaponlack gearbeitet. Wie die Kurven der Fig. 10 zeigen, ergab sich, daß die Effekte der einzelnen Stoffe sich nicht stören. In gleicher Weise wurde eine Mischung von geglühtem Thallosulfid und Selen untersucht, deren spektrale Empfindlichkeitskurven als direkte Aufnahmen in den Kurven der Fig. 5 wiedergegeben sind. Schließlich wurde nach dem gleichen Verfahren eine Mischung von Rotspießglanzerz, Selen

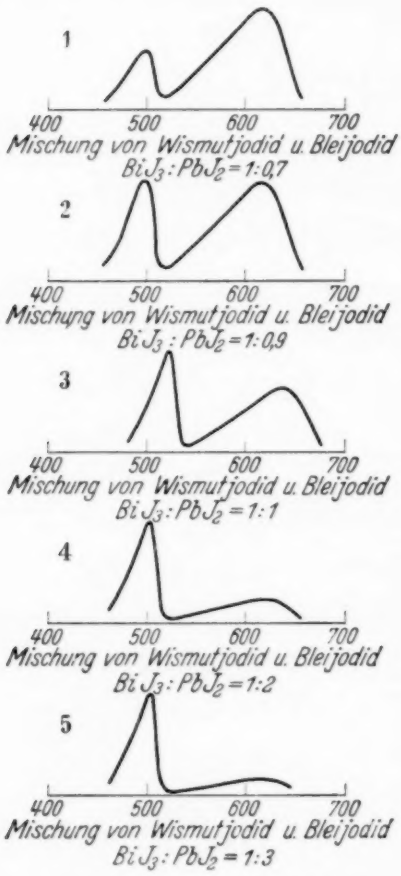



**Fig. 10. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit einer Mischung von Wismutjodid und Bleijodid.**

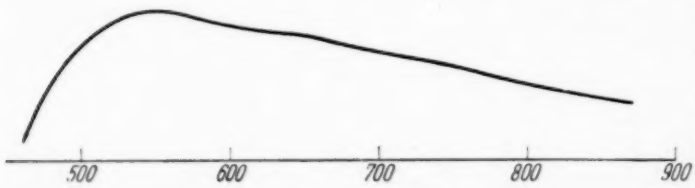



**Fig. 11. Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit einer Mischung von Rotspießglanzerz, Selen und Thallosulfid.**

und Thallosulfid in solchem Mengenverhältnis hergestellt, daß die resultierende spektrale Empfindlichkeitskurve fast den gesamten sichtbaren Spektralbereich erfaßt. Das Ergebnis ist in der Kurve von Fig. 11 dargestellt.

Es sei auf die unterschiedliche Wirkungsweise dieser Mischungen gegenüber der oben erwähnten Selen-Tellurlegierung aufmerksam gemacht. Während bei den Mischungen die einzelnen Komponenten wirksam bleiben, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen, ist bei der erwähnten Legierung die allein aktive Komponente das Selen. Die Empfindlichkeit des Tellurs ist ja mindestens $10^4$mal kleiner als die des Selens. Das Tellur stört nur das Selen, insofern es die Abtrennungsarbeit der Elektronen verkleinert. Die beschriebenen Mischungsversuche haben eine gewisse praktische Bedeutung für die Herstellung von Zellen, die entweder nur in bestimmten Spektralbezirken oder z. B. durch das ganze Spektrum hindurch gleichmäßig empfindlich sein sollen.

### *III. Versuche zur Deutung des Effektes.*

*a) Die Elektronenlaufrichtung.* Bergmann hatte in seiner ersten Arbeit den gefundenen lichtelektrischen Effekt als Elektronenbewegung in Richtung des einfallenden Lichtes im Sinne des Demberschen Kristallphotoeffektes gedeutet und speziell am $HgJ_2$ dies in verschiedener Weise nachgewiesen. Versuche, diese Erscheinung auch bei den übrigen Stoffen etwa in der Weise zu prüfen, daß an die Zelle während der intermittierenden Belichtung ein zusätzliches elektrisches Feld angelegt wurde, führten zu keinem eindeutigen Resultat. Es muß die an die Kondensatorplatten angelegte Spannung verhältnismäßig hoch sein, damit in den einzelnen Mikrokristallen, die aus Halbleitern mit einer nicht zu vernachlässigenden Leitfähigkeit bestehen und in dem Zaponlack eingebettet sind, ein merkliches elektrisches Feld aufrecht erhalten wird. Dabei ergeben sich bei Anschaltung der Gleichspannungsquellen an die am Verstärkereingang liegende Zelle sehr unangenehme elektrische Störungen mit einem so hohen Störpegel, daß die gesuchte Erscheinung einer Verstärkung bzw. Abschwächung des lichtelektrischen Effektes durch das überlagerte Feld überdeckt wurde. Aus diesen Gründen wurde wieder auf die von Bergmann benutzte Methode zurückgegriffen und die Zelle so abgeändert, daß man von vorn und hinten Licht einstrahlen konnte. Zu diesem Zweck erhielt das Metallstück *h* (siehe Fig. 2) eine Durchbohrung von 20 mm Durchmesser, die Feder *i* wurde durch einen federnden Ring und die Metallplatte *f* durch eine durchsichtig vergoldete Glasplatte ersetzt. Läßt man nun weißes Licht,

das durch eine Lochscheibe unterbrochen wird, nach Teilung des Strahles von beiden Seiten auf ein und denselben Stoff in dieser neuen Zellenausführung auffallen, so verschwindet der Effekt bis auf einen kleinen Restausschlag, der von einer Ungleichheit der Beleuchtungsstärke und von nicht genauer Synchronisierung der einfallenden Lichtblitze herrührt. Bringt man aber in eine derartige Doppelzelle zwei verschiedene lichtelektrisch wirksame Stoffe und verhütet man durch ein zwischengelegtes schwarzes Papier, daß jede der beiden Substanzen von der Rückseite durch den anderen Stoff mit Licht bestrahlt wird, so muß bei gleichzeitiger Belichtung beider Stoffe mit synchron unterbrochenem Licht der lichtelektrische Gesamteffekt an der Zelle Null sein, wenn die Lichtintensitäten so abgeglichen sind, daß jede Substanz für sich einen gleich starken Effekt zeigt. Denn in beiden Substanzen werden die Elektronen in der gleichen Richtung zum einfallenden Licht laufen, was aber den Gesamteffekt Null bedeutet. Sonderbarerweise zeigte sich aber bereits bei einigen Vorversuchen, daß auch der Fall auftritt, daß die Elektronen in der einen Zellenhälfte mit dem Licht, in der anderen gegen das Licht laufen und dadurch eine Verstärkung des resultierenden Effektes eintritt.

Um diese Vorgänge genauer zu studieren, wurde eine Apparatur gebaut, mit der es einmal möglich war, die Beleuchtungsstärke für beide Zellenhälften leicht so abzugleichen, daß die Einzeleffekte gleich wurden und zum anderen sich eine möglichst genaue Synchronisierung der von vorn und rückwärts auf die Zelle einfallenden Lichtstrahlen erzielen ließ, wobei sich die Phasen der beiden Belichtungen kontinuierlich bis zur Gegenphasigkeit variieren lassen sollten, ohne die optische Abbildung dadurch zu verändern. Durch diese Phasenregulierung mußte es möglich sein, eventuell verschieden große lichtelektrische Trägheiten bei den einzelnen Substanzen zu eliminieren. Denn wenn zwei in der Doppelzelle eingelegte Stoffe einen lichtelektrischen Effekt mit verschieden großer Trägheit besitzen, läßt sich der Gesamteffekt bei genau gleichphasiger Beleuchtung niemals vollständig auf Null kompensieren. Der Aufbau der Versuchsanordnung ist in der Fig. 12 wiedergegeben. Das Licht zweier Lampen $P_1$ und $P_2$ wurde über zwei Kondensoren $K_1$ und $K_2$ auf die gegenüberliegenden

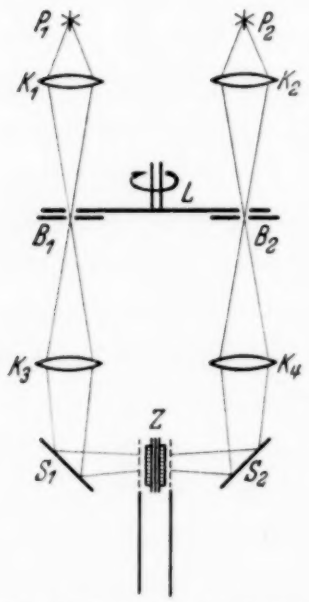



Fig. 12. Versuchsanordnung zur Feststellung der Elektronenlaufrichtung.

Löcher einer Lochscheibe $L$ konzentriert. Zwei weitere Linsen $K_3$ und $K_4$ vereinigten dann das durch die Blenden $B_1$ und $B_2$ gelangende Licht über zwei Spiegel $S_1$ und $S_2$ auf den beiden Seiten der Doppelzelle $Z$. Die Helligkeit der beiden Lampen konnte mittels Vorschaltwiderständen innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Die Lochscheibe hatte 36 Löcher und bestand aus zwei gleichen Hälften, die gegeneinander verdreht werden konnten, um die Phase der beiden Belichtungen zeitlich zu regulieren.

Mit dieser Anordnung wurden sämtliche Stoffe auf die Richtung der Elektronenbewegung bei Belichtung untersucht, und es stellte sich dabei heraus, daß in der Tat die Elektronen bei einem Teil der Stoffe in der einen Richtung, d. h. also z. B. mit der Richtung des eingestrahlten Lichtes, bei einem anderen Teil aber in der entgegengesetzten Richtung flossen. Dies konnte sofort daran erkannt werden, daß sich bei gleichphasiger Belichtung der Doppelzelle, in die also jeweils zwei verschiedene Substanzen eingelegt waren, einmal die Einzeleffekte addierten, das andere Mal subtrahierten. Sämtliche Stoffe wurden zunächst gegen Quecksilberjodid verglichen und so in zwei Gruppen eingeteilt. Stoffe aus derselben Gruppe ergaben dann gegeneinander verglichen stets Subtraktion der Einzeleffekte, während Stoffe aus verschiedenen Gruppen, wie zu erwarten, eine Addition ergaben. Wurde die Belichtung der Doppelzelle jedoch gegenphasig gemacht, d. h. lag die eine Zellenseite im Dunkeln, während die andere belichtet wurde, so gaben Stoffe derselben Gruppe eine Addition bzw. Stoffe aus verschiedenen Gruppen Subtraktion der Einzeleffekte. Um zu entscheiden, bei welcher Gruppe die Elektronen in Richtung und bei welcher Gruppe sie gegen die Richtung des Lichtes fließen, wurde in der Doppelzelle der eine Stoff durch eine Selensperrschichtzelle mit Vorderwandeffekt ersetzt, bei der die Elektronenflußrichtung gegen die Richtung des einfallenden Lichtes stattfindet. Stoffe, bei denen die Elektronen mit dem Licht fließen, haben in der Tabelle 2, Spalte 5 ein +-, Stoffe, bei denen die Elektronen sich gegen das Licht bewegen, ein —-Zeichen.

Um diese Ergebnisse noch auf eine andere Weise zu erhärten, wurden zwei weitere Versuche angestellt. Ein Deckgläschen wurde zur Hälfte mit Kupferquecksilberjodid (—-Zeichen) bestrichen und auf die andere Hälfte der größeren Empfindlichkeit entsprechend etwas weniger Quecksilberjodid (+-Zeichen) aufgebracht. Die Mengen der beiden Stoffe wurden so bemessen, daß die lichtelektrischen Einzeleffekte gleich waren. Wurde nun dieses Präparat von einer Seite mit intermittierendem weißen Licht bestrahlt, so war der auftretende Effekt Null. Blendete man jedoch die eine Zellenhälfte und damit den einen oder den anderen Stoff ab, so trat sofort

der Effekt des jetzt allein belichteten Stoffes auf. Hieraus folgt, daß die Elektronen sich in den beiden Stoffen in verschiedenen Richtungen bei Belichtung bewegen müssen. Schließlich wurden die empfindlichsten Stoffe mit kontinuierlich eingestrahltem weißen Licht beleuchtet und die an der Zelle auftretende Gleichspannung mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Auch hier ergab sich, daß die Elektronen je nach dem benutzten Stoff mit oder gegen die Lichtrichtung laufen, und die elektrometrisch ermittelte Polarität stand im Einklang mit den oben beschriebenen Versuchen.

Ein Grund für die verschieden gerichtete Elektronenbewegung bei den einzelnen Stoffen unter dem Einfluß einer Belichtung ist zunächst noch nicht einzusehen. Es wurde vermutet, daß die chemische Zusammensetzung des Stoffes in irgendeiner Weise dafür maßgebend sei. Diese Annahme läßt sich jedoch nicht aufrecht erhalten, da bei chemisch reinem Quecksilbersulfid und natürlichem Zinnober, ferner bei je zwei Proben Rotspießglanzerz sowie Lorandit verschiedener Fundorte die Elektronenlaufrichtungen verschieden sind. Allerdings kann dies vielleicht von Verunreinigungen der natürlichen Stoffe bzw. von nicht bekannten Beimengungen abhängen, zumal bei chemisch reinen Stoffen das Auftreten einer Elektronenbewegung in verschiedener Richtung bei ein und derselben Substanz nicht beobachtet wurde.

Die Versuche ergeben jedenfalls, daß wir es hier zum mindesten bei der einen Gruppe von Stoffen nicht mit dem reinen Kristallphotoeffekt im Sinne von Dember zu tun haben. Möglich wäre die Deutung, daß es sich einmal um einen Vorderwand-, zum andernmal um den Hinterwandsperrschichtphotoeffekt handelt. Es ist zwar nicht anzunehmen, daß sich die Elektronen durch den Zaponlack bewegen, jedoch wäre die Ausbildung einer Sperrschicht zwischen den einzelnen Kristallen und dem Zaponlack denkbar, wenn auch zunächst der Grund für das wechselnde Auftreten des einen oder anderen Effektes nicht einzusehen ist. Auf die Möglichkeit der Existenz einer Sperrschicht haben vor einiger Zeit, im Hinblick auf die erste Mitteilung von Bergmann Waibel und Schottky[1]), aufmerksam gemacht, indem sie darauf hinwiesen, daß gerade an der Grenze von Halbleiter und Isolator die Möglichkeit von lichtelektrischen Aufladungen dieser Isolatoren, also zu der Ausbildung von Doppelschichten an den Grenzflächen gegeben ist, ohne daß im Innern des Halbleiters ein merklicher Spannungsabfall aufzutreten braucht. Unter dieser Annahme würde man zwar das Auftreten von sich summierenden Vorderwandsperrschichteffekten

[1]) F. Waibel u. W. Schottky, Phys. ZS. **33**, 583, 1932.

an den einzelnen im Isolator (Zaponlack) eingebetteten Mikrokristallen, also den Übertritt von Elektronen aus dem Halbleiter in den Isolator und damit die Bewegung der Elektronen gegen die Richtung des einfallenden Lichtes, nicht aber den umgekehrten Fall verstehen. Denn dieser könnte nur durch einen Hinterwandeffekt hervorgerufen werden. Es ist aber nicht einzusehen, wie dieser ohne das gleichzeitige Vorhandensein eines stets stärkeren Vorderwandeffektes auftreten sollte.

Zusammenfassend läßt sich bis jetzt nur sagen, daß in unserem Falle der Kristallphotoeffekt im Demberschen Sinne zum mindesten nicht bei der einen Gruppe von Stoffen vorliegt. Eine Entscheidung nach der Natur des Effektes kann noch nicht gefällt werden, sondern muß weiteren Experimenten vorbehalten bleiben. Möglicherweise haben wir auch die Überlagerung zweier gleichzeitig auftretender gegenläufiger Effekte vor uns, von denen jeweils der eine oder der andere überwiegt. Diese letzte Vermutung erhält eine gewisse Stütze durch die im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche.

*b) Abnahme des lichtelektrischen Effektes bei Einstrahlung zusätzlichen Lichtes.* Bei den Versuchen über die Bewegungsrichtung der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen bei Benutzung monochromatischen Lichtes verschiedener Wellenlänge zeigten sich gewisse Unregelmäßigkeiten, deren genauere Untersuchung folgenden Sachverhalt ergab: Bestrahlt man Bleijodid ($\lambda_{max} = 504\,m\mu$) mit violettem Licht und fügt sukzessive langwelligeres Licht hinzu, bis schließlich weißes Licht auf die Zelle fällt, so steigt der lichtelektrische Effekt bis zu einem Maximum (etwa bei 525 mμ) an, um dann auf etwa 80% seines Maximalwertes abzusinken. Die gestrichelten Kurven 1 und 2 in Fig. 13 geben diese Erscheinung an reinem Bleijodid verschiedener Herkunft wieder. Die Messungen wurden mit der auf S. 57 beschriebenen Registrierapparatur gemacht, nachdem der Austrittsspalt des Monochromators entfernt und durch eine Blende ersetzt worden war, welche vom Rot herkommend allmählich das ganze Spektrum abdeckte.

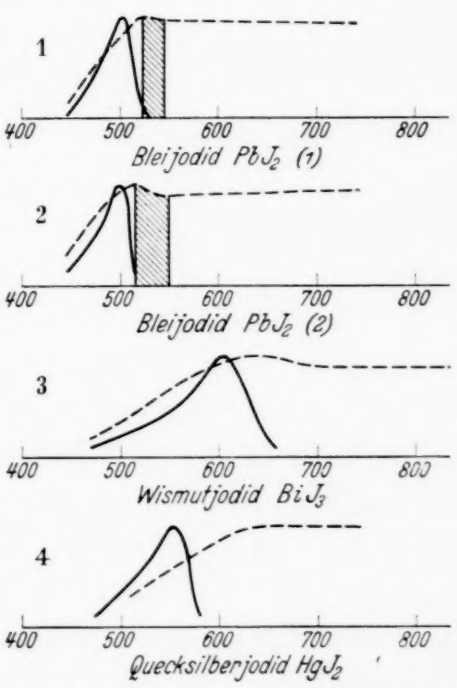



**Fig. 13. Änderung des lichtelektrischen Effektes bei Einstrahlung zusätzlichen Lichtes.**

Die ausgezogenen Kurven in der Fig. 13 stellen die normale spektrale Empfindlichkeit der betreffenden Substanz dar, wobei zu bemerken ist, daß diese Kurven nicht auf energiegleiches Spektrum umgerechnet sind. Der gleiche Effekt wurde auch beim Wismutjodid gefunden und ist in Fig. 13 durch die Kurve 3 dargestellt. Zum Vergleich sei das durchaus normale Verhalten des Quecksilberjodids in der Kurve 4 der Fig. 13 herangezogen. In diesem letzteren Falle ist ein Absinken des Effektes bei Zustrahlung langwelligeren Lichtes nicht bemerkbar.

Um nun den Effekt etwas genauer zu studieren, wurde der schmale Wellenlängenbereich im Grün (schraffierter Teil in den Kurven 1 und 2 der Fig. 13), der das Absinken des lichtelektrischen Effektes beim Bleijodid bewirkt, durch ein kleines Prisma aus dem Spektrum ausgeblendet und von rückwärts auf das Bleijodid eingestrahlt, während von vorn blaues Licht auffiel. Der Gesamteffekt wurde in diesem Falle größer. Dieser Versuch liefert folgende Erklärung für die beobachtete Erscheinung: Während im allgemeinen das Licht beim Bleijodid die Elektronen gegen die Lichtrichtung bewegt, bewirkt der schmale Wellenlängenbereich im Grünen eine Verschiebung der Elektronen in Lichtrichtung, so daß also bei gleichzeitiger Einstrahlung der genannten beiden Farben von einer Seite her der lichtelektrische Effekt geringer wird.

Eine Erklärung für diese Erscheinung der Abhängigkeit der Elektronenlaufrichtung von der Farbe des eingestrahlten Lichtes fehlt uns zur Zeit noch. Die Versuche in dieser Richtung sind auch noch nicht abgeschlossen und dürfen nur als erste Orientierung gewertet werden. Kämpf[1]) hat, wie uns nach vorläufigem Abschluß der Versuche bekannt wird, am $HgJ_2$ allerdings bei tiefen Temperaturen eine ähnliche Erscheinung beobachtet. Bei der Messung der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit dünner $HgJ_2$-Schichten durch Belichtung ergab sich, daß bei tiefer Temperatur die Zugabe von rotem Licht den bei blaugrüner Belichtung fließenden Strom verkleinerte. Kämpf schloß seinerzeit hieraus, daß die von verschiedenen Lichtwellenlängen ausgelösten Elektronen verschiedene Eigenschaften haben, die insbesondere zu verschiedener Potentialverteilung bei gleicher Stromstärke führen. Inwieweit diese Versuche mit unseren Untersuchungen, die alle nur bei Zimmertemperatur angestellt wurden, zusammenhängen, muß weiteren Experimenten vorbehalten werden. Auch Barth und Dember[2]) stellten bei einem etwas trüben Kupritkristall im Gegensatz

[1]) F. Kämpf, ZS. f. Phys. **38**, 104, 1926. — [2]) G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933.

zu einem klaren Exemplar bei der Messung der Abhängigkeit des Kristallphotoeffektes von der Lichtwellenlänge fest, daß oberhalb 600 mμ die Elektronen in Richtung des Lichtes, unterhalb von dieser Wellenlänge aber gegen die Richtung des einfallenden Lichtes laufen. Da uns diese Literaturstelle ebenfalls erst nach der Zusammenschrift dieser Versuchsergebnisse bekannt wurde, konnten wir am $Cu_2O$ die Erscheinung mit unserer Untersuchungsmethode noch nicht nachprüfen.

### *IV. Bestimmung der optischen Absorption.*

Die Gebiete lichtelektrischer Empfindlichkeit liegen, wie aus den bisherigen Untersuchungen zu ersehen ist, immer in Gebieten selektiver optischer Absorption. Sieht der Stoff z. B. rot aus, dann hat er, falls er überhaupt aktiv ist, ein lichtelektrisches Maximum im Grünen. Für den allgemeinen Zusammenhang zwischen optischer Absorption und lichtelektrischer Empfindlichkeit ist aus vielen Untersuchungen bekannt[1]), daß die maximale lichtelektrische Empfindlichkeit dort liegt, wo von langen Wellen her die optische Absorption einen Anstieg zeigt. Bei den folgenden Messungen zeigte sich, daß dem mit wachsender Wellenlänge stetigen Abfall der Absorption ein selektives Maximum überlagert ist, welches zwar nur etwa 1% der Absorption an dieser Stelle ausmacht, aber für die lichtelektrische Empfindlichkeit der hier behandelten Erscheinung maßgebend zu sein scheint. Dieser Zusammenhang wurde in folgender Weise bei einigen Stoffen untersucht. In einem Vorversuch wurde eine Anzahl der auf die Deckgläschen aufgetragenen gefärbten Stoffe mit weißem Licht beleuchtet und das von ihnen remittierte Licht mit einem Spektralapparat untersucht. Bei einigen wenigen Stoffen konnten so bei Betrachtung unter einem günstigen Winkel und geeignet gewählter Beleuchtung scharfe dunkle Absorptionsstreifen beobachtet werden, deren spektrale Lage in der Tabelle 3 wiedergegeben ist:

Tabelle 3.

| Name des Stoffes | Wellenlänge max. opt. Absorption in mμ | Lichtelektr. Maximum in mμ |
|---|---|---|
| Quecksilberjodid . . . . . | 564 | 553 |
| Kupferquecksilberjodid . . . . . | 575 | 553 |
| Quecksilbersulfid . . . . . | 567 | 544 |
| Mennige . . . . . | 550 | 511 |
| Proustit . . . . . | 576 | 539 |

[1]) Siehe z. B. B. Gudden, l. c.

Man erkennt auch hier wieder deutlich eine Verschiebung des lichtelektrischen Maximums nach kürzeren Wellen gegenüber der Lage der maximalen optischen Absorption. Der Grund liegt in der Benutzung der intermittierenden Beleuchtung, worauf bereits oben hingewiesen wurde.

Versuche, die Absorption quantitativ mittels Durchlässigkeitsmessungen etwa mit dem König-Martensschen Spektralphotometer zu messen, scheiterten daran, daß keine größeren Kristalle der betreffenden Stoffe zur Verfügung standen, die in dünner Schicht hätten untersucht werden können. An den dünnen polykristallinen Schichten der im Zaponlack eingebetteten Mikrokristalle war dagegen die Streuung von ausschlaggebendem, störendem Einfluß. Nach einer Reihe anderer mißglückter Versuche gelang es schließlich, am Quecksilberjodid und Kupferquecksilberjodid die optische Remission mit Hilfe einer photographisch-photometrischen Methode zu messen. Zu diesem Zweck wurde das Licht einer Bogenlampe $P$ (siehe Fig. 14) nach Filtrierung durch ein genau abgestimmtes Kupfersulfatfilter mit Hilfe eines Kondensors $K$ auf den zu untersuchenden Stoff konzentriert. Dieser war in fein pulverisierter Form in einer mehrere Millimeter dicken Schicht in eine zylinderförmige Vertiefung einer Messingplatte $M$ gepreßt, so daß seine Oberfläche einigermaßen glatt aussah. Die Messingplatte konnte meßbar gedreht werden und der hellbeleuchtete Stoff wurde mit einer Linse $L$ auf den Spalt eines Spektrometers unscharf abgebildet. Vor dem Spalt lief eine Sektorscheibe $S$, die sechs verschiedene Schwächungsstufen einzuschalten gestattete. Der Spektrograph hatte ein Rutherford-Prisma großer Dispersion (50 Å/mm). Der Eintrittsspalt war 0,01 bis 0,02 mm breit. Da die Stelle minimaler selektiver Remission in den steilen Remissionsanstieg hineinfällt, kam dieses Minimum nur unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln deutlich auf der photographischen Platte heraus: Das interessierende Gebiet liegt beim Quecksilberjodid und Kupferquecksilberjodid im Gelbgrün. Als sehr kontrastreich arbeitende und in diesem Gebiet noch genügend empfindliche photographische Platten wurden die „Ilford-Rapid Process Panchromatic Plates" ermittelt. Die große

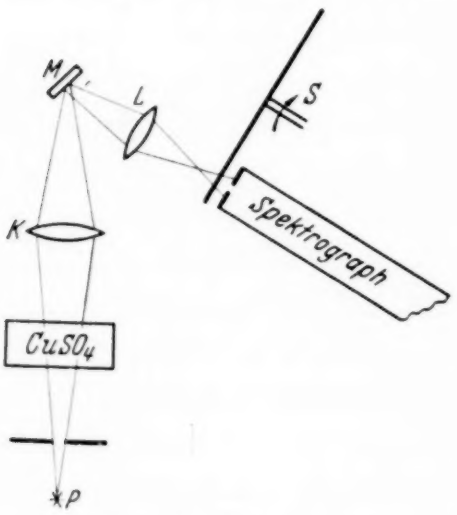



Fig. 14. Anordnung zur Messung der optischen Absorption.

Intensität der Lichtquelle im Rot zugleich mit der großen Empfindlichkeit der Platten in diesem Gebiet bewirkte hier eine derartige Schwärzung der Platte, daß das für die Untersuchung interessierende Gebiet durch Überstrahlung zugedeckt wurde. Um diese Überstrahlung zu vermeiden, wurde das $CuSO_4$-Filter benutzt und in seiner Durchlässigkeit so abgestimmt, daß es im langwelligen Gebiet möglichst viel, dagegen an der für die Untersuchung wichtigen Stelle möglichst wenig absorbierte. Der günstigste Winkel, unter dem der Stoff angestrahlt wurde, wich wenige Grad vom Reflexionswinkel ab und mußte auf etwa $^1/_5{}^0$ genau eingehalten werden. Nachdem diese Vorversuche durch eine Reihe von Probeaufnahmen erledigt worden waren, wurden die endgültigen Aufnahmen so vorgenommen, daß zunächst mit dem zu untersuchenden Stoff mit drei verschiedenen Sektorstufen Aufnahmen gemacht wurden, alsdann das Messingblech mit dem Stoff durch ein ebensolches mit Magnesiumoxyd ersetzt und mit vier bis fünf verschiedenen Sektorstufen unter den gleichen Bedingungen (gleiche Belichtungszeit usw.) Aufnahmen gemacht wurden. Selbstverständlich kamen alle diese Aufnahmen auf eine Platte, und als Wellenlängenmarken wurde ein Heliumspektrum aufgenommen. Während der Belichtung wurde der Bogenlampenstrom mit einem Amperemeter kontrolliert und sorgfältig konstant gehalten.

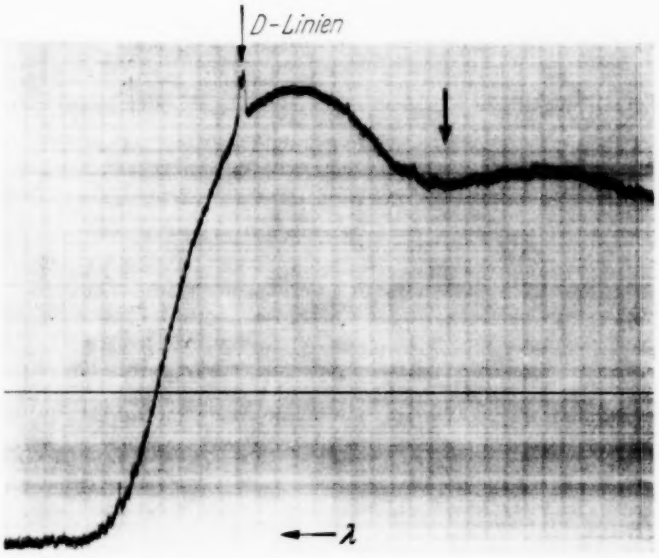


Fig. 15. Optische Remissionskurve von Quecksilberjodid.

Die Schwärzungsmessungen der Platten wurden mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer nach Koch-Goos ausgeführt. Fig. 15 zeigt einen Abzug von einer Registrierplatte, mit dem durch einen Pfeil angedeuteten gut sichtbaren Minimum der Remission. Die Größe der Auflösung erkennt man an der Trennung der *D*-Linien. Aus den so gewonnenen Remissionskurven wurde dann mittels der Beziehung: Absorption + Reflexion = 1 (Durchlässigkeit = 0) der spektrale Absorptionsverlauf für den betreffenden Stoff ermittelt. In den Kurven 1 und 2 der Fig. 16 sind diese Absorptionskurven für Quecksilberjodid und Kupferquecksilberjodid

in willkürlichem Maße durch die ausgezogenen Kurven wiedergegeben. Die gestrichelten Kurven zeigen die spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes ohne Umrechnung auf energiegleiches Spektrum. Aus den Kurven ergibt sich, daß ein selektives Absorptionsmaximum beim Quecksilberjodid bei $563 \pm 1$ mμ und beim Kupferquecksilberjodid bei $571 \pm 1$ mμ liegt. Man sieht, daß die auf S. 76 beschriebene subjektive Bestimmung dieser Absorptionsstellen verhältnismäßig genau war, und man kann bei den dort erwähnten Messungen an den übrigen Stoffen wohl die gleiche Meßgenauigkeit annehmen.

Aus den Kurven der Fig. 16 erkennt man weiterhin, daß die breitere Absorptionskurve des Quecksilberjodids mit einer größeren spektralen

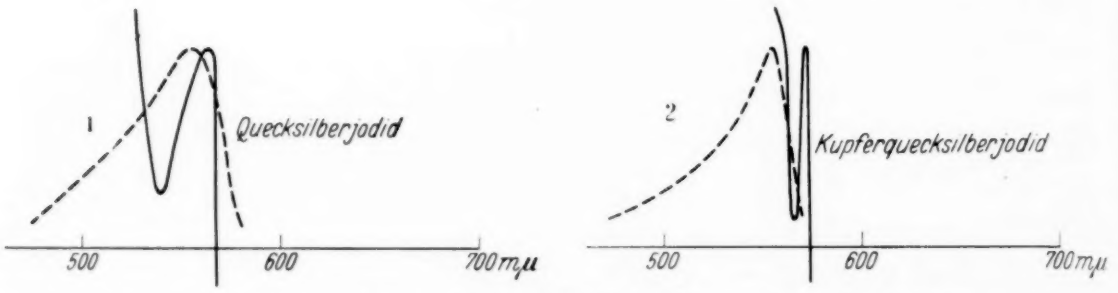



Fig. 16. Spektraler Verlauf der optischen Absorption (———) und der lichtelektrischen Empfindlichkeit (- - - - -).

Breite der lichtelektrischen Empfindlichkeit Hand in Hand geht gegenüber den geringeren Breiten beim Kupferquecksilberjodid. Bemerkenswert ist ferner, daß die optisch gemessenen Absorptionen ihr Maximum bei um 10 bis 39 mμ längeren Wellenlängen haben als die lichtelektrisch gemessenen Stellen maximaler Empfindlichkeit. Die Begründung hierfür wurde bereits oben angegeben.

## *Zusammenfassung.*

Mit einer von Bergmann angegebenen Methode zur lichtelektrischen Untersuchung von Halbleitern wurde eine größere Anzahl von Substanzen aufgefunden, die eine dem Kristallphotoeffekt ähnliche lichtelektrische Erscheinung aufweisen, die darin besteht, daß bei Belichtung eine Elektronenverschiebung in den Stoffen eintritt, ohne daß ein zusätzliches elektrisches Feld an die betreffende Substanz angelegt ist.

Bei den empfindlichsten Stoffen wurde mit einer Registrierapparatur die spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes aufgenommen, bei den weniger empfindlichen Stoffen wurde nur die spektrale Lage der maximalen Empfindlichkeit festgestellt. Es ergab sich das Resultat, daß die Stellen maximaler Empfindlichkeit sich um so mehr nach längeren Wellen

verschieben, je größer das Molekulargewicht der betreffenden Substanz ist, wobei aber stets nur solche Verbindungen verglichen werden können, deren Kationen oder Anionen in einer Spalte des periodischen Systems stehen.

Bei Mischung mehrerer lichtelektrisch empfindlicher Stoffe setzen sich die Einzelkomponenten additiv zusammen.

Die Elektronenlaufrichtung stimmte bei den untersuchten Stoffen teils mit der Lichtrichtung überein, teils war sie entgegengesetzt. Vorläufige orientierende Versuche ergaben auch eine Abhängigkeit der Elektronenlaufrichtung von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes.

Es konnte bei einigen Stoffen gezeigt werden, daß das lichtelektrische Maximum an der langwelligen Grenze der optischen Absorptionsbande liegt. Dem Ausläufer dieser Bande ist ein meist sehr schwaches Absorptionsmaximum überlagert, dessen Lage die Stelle der maximalen spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeit bedingt.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1933 bis 1935 am Physikalischen Institut der Universität Breslau durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer sind wir für die Überlassung der Mittel seines Institutes zu großem Dank verpflichtet. Ferner gebührt unser Dank Herrn Prof. Dr. J. Meyer, Breslau, für die Überlassung einer Reihe von chemischen Substanzen sowie den Herren Prof. Dr. K. Spangenberg und Dr. A. Neuhaus, Breslau, und Herrn Dr. Seifert, Berlin, für die Überlassung geeigneter Mineralien. Besonders Herr Dr. Neuhaus hat unsere Untersuchungen durch manchen wertvollen Rat gefördert. Die Helmholtz-Gesellschaft hat unsere Arbeit in dankenswerter Weise durch die Mittel zur Anschaffung der Hochspannungsakkumulatoren für den Verstärker und zur Anschaffung verschiedener Meßinstrumente unterstützt.

*Breslau*, Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1936.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin).

# Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. III.

## Die Autoionisierung im Term $3p\pi\ ^1\Pi_u$ des $H_2$ und ihre Auswahlgesetze. Bestimmung der Ionisierungsenergie des $H_2$.

Von **H. Beutler** und **H.-O. Jünger** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1936.)

Im Absorptionsspektrum des $H_2$ treten bei 805 Å diffuse $R$- und $P$-Linien auf. Das Verhalten kann folgendermaßen beschrieben werden: Im Schwingungszustand $v' = 6$ des Terms $3\,p\pi\,^1\Pi_u$ sind die Rotationsniveaus $K'_d = 1$ und 2 scharf, dagegen sind $K'_d = 3$, 4 und 5 diffus; die Rotationsterme $K'_c$ (der $Q$-Linien) sind sämtlich scharf. Durch Annahme einer Prädissoziation ist dieser Verlauf der Diffusität nicht zu deuten. Es ist hier der Prozeß der *Autoionisation*, ein Zerfall $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$, der die Abkürzung der Lebensdauer der angeregten Terme und somit deren Diffusität bewirkt. 1. Aus dem energetischen Vergleich der Rotationsfolgen in $H_2^*$ und in $H_2^+$; 2. aus der Anwendung der Erhaltungssätze auf die Symmetrieeigenschaften der Rotationsterme und 3. aus modellmäßigen Betrachtungen geht hervor, daß für diesen Zerfall die Auswahlregeln gelten: $\Delta K_d = \pm 1$; $\Delta K_c = 0$, und daß das $3\,p\pi$-Elektron als *ungerades* Elektron (bezogen auf $H_2^+$) abgespalten wird. Das bedeutet: bei der Autoionisierung liefert ein $\frac{para}{ortho}$-$H_2^*$-Molekül stets ein $\frac{para}{ortho}$-$H_2^+$-Ion. — Die *Ionisierungsenergie* $J_{H_2}$ wird zu 124429 ± 13 $cm^{-1}$ bestimmt. Richardson und Davidson hatten 124569 $cm^{-1}$ durch Extrapolation aus angeregten Termen erhalten.

Aus Aufnahmen der Absorption des $H_2$ und $D_2$ im Gebiet von 1000 bis 600 Å sind bereits Ergebnisse abgeleitet worden, welche die Dissoziationswärme[1]) und die Einordnung des Hopfieldschen Absorptionssystems „$D$“[2]) betreffen. In der vorliegenden Arbeit wird eine eigenartige Unschärfe von Absorptionslinien des $H_2$ behandelt, die auf den Prozeß der „Autoionisierung“ $H_2^* \rightarrow H_2^+ + e$ zurückgeführt wird. Die Analyse der Auswahlregeln für diesen strahlungslosen Übergang gestattet, einen neuen, genaueren Wert der Ionisierungsenergie des $H_2$ zu gewinnen.

Diese Unschärfe tritt bei 806 Å in der Teilbande $3\,p\pi\,^1\Pi_u$ $(v' = 6) \leftarrow 1\,s\sigma\,^1\Sigma_g^+$ $(v'' = 0)$ auf. Leider kann hier keine Reproduktion gegeben werden, welche das Verhalten annähernd so klar erkennen läßt, wie es auf den Orginal-Platten unter dem Meßmikroskop möglich ist. Um das Un-

[1]) Teil I; siehe H. Beutler, ZS. f. phys. Chem. (B) **29**, 315, 1935. — [2]) Teil II; siehe H. Beutler, A. Deubner u. H.-O. Jünger, ZS. f. Phys. **98**, 181, 1935.

scharfwerden der Rotationslinien zu zeigen, wäre bei dem üblichen Klischee-Raster eine mehr als 25fache lineare Vergrößerung der Orginalplatte notwendig. Dabei würde aber die hell-dunkel-Wiedergabe zu kontrastlos werden, da die verschiedene Diffusität der Absorptionslinien nur auf einer mittleren Schwärzung des Untergrundes erkennbar wird. In solchen Fällen ist es sonst üblich, Photometerkurven aufzunehmen und zu reproduzieren. Leider versagt hier auch dieses Verfahren, weil die Orginalplatten mit Schumann-Emulsion belegt sind. Diese haben nicht die Gleichmäßigkeit von Gelatineplatten, sondern so viele winzige Fehler (sowohl Löcher in der Schicht als auch beim Entwickeln besonders schwarz gewordene Körner), daß bei der erforderlichen Spaltbreite von etwa 0,01 mm die unregelmäßigen Schwankungen und Sprünge in der Photometerkurve viel zu groß werden, um noch ein deutliches Bild zu ergeben. Erst bei Verwendung eines Spektrographen höherer Dispersion, bei etwa 2 Å pro mm an Stelle der hier verwendeten 17,5 in erster und 8,7 Å pro mm in zweiter Ordnung, ist eine gute Reproduktion der Einzelheiten möglich.

Die Erscheinung der neuen Diffusität ist auf den in Teil I und Teil II wiedergegebenen Aufnahmen angedeutet.

Die Beobachtungen sind folgendermaßen zu beschreiben: Im Gebiet 845 bis 770 Å treten in Absorption[1]) bei $H_2$ die Banden auf, die von $v'' = 0$ des Grundzustands $1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$ zu $v' = 3$ bis 10 des angeregten „$D$"-Zustands $3p\pi\ {}^1\Pi_u$ führen. Dabei sind die $R$- und $P$-Zweige mit starken, etwas verbreiterten Linien gut erkennbar, die $Q$-Zweige dagegen bestehen aus sehr feinen, schwachen Linien, obgleich nach den normalen Intensitätsregeln[2]) in den $Q$-Zweigen die doppelte Übergangswahrscheinlichkeit der $R$- oder der $P$-Zweige auftritt. Diese Eigentümlichkeit wurde in Teil II bereits erwähnt. Sie beruht darauf, daß lediglich die (oberen) Niveaus der $R$- und $P$-Zweige prädissoziieren, während jene der $Q$-Zweige recht scharf bleiben — ebenso[3]) wie in dem Zustand $3p\pi\ {}^3\Pi_u$ .— Die Unschärfe der $R$- und $P$-Linien begünstigt ihre Erkennbarkeit bei dem beschränkten Auflösungsvermögen des Spektrographen; die Unschärfe setzt nach dem Überschreiten der Zerfallsgrenze $H_2^* \rightarrow H + (2n\text{-})\,H$ bei 845 Å plötzlich mit $v' = 3$ ein und wird mit steigender Energie der Endniveaus, also wachsendem $v'$, allmählich geringer. Diese Beobachtungen stehen durchaus im Einklang

[1]) J. J. Hopfield, Nature **125**, 927, 1930; O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum (New Haven, Yale University Press, 1934), S. 97, 303—305; siehe auch Teil II. — [2]) Vgl. W. Weizel, Wien-Harms Handbuch d. Experimental-Physik, Ergänzungsband I. — [3]) G. H. Dieke u. R. W. Blue, Phys. Rev. **47**, 261, 1935.

mit dem normalen Verhalten prädissoziierender Schwingungsfolgen; sie sind in gleicher Weise bei $D_2$ für $v' \geqq 4$ zu finden.

Dieser regelmäßige Verlauf der Absorptionserie wird aber durch folgende Erscheinungen „überlagert“:

1. *Neue unscharfe Bandengruppen* erscheinen in dem Gebiet der Teilbanden $v' > 6$ bei $\lambda < 804$ Å, obgleich auch schon bei längeren Wellen, nach Angabe des Termschemas des $H_2$, zahlreiche Absorptionsbanden zu erwarten wären; und

2. in der Teilbande zu $v' = 6$ tritt eine im Vergleich zu $v' = 5$ und $v' = 7$ bemerkenswerte *zusätzliche Verbreiterung* auf.

Die Einzelheiten in der Teilbande $v' = 6 \leftarrow v'' = 0$ sind:

Die Linien $R(0)$, $R(1)$ und $P(2)$, $P(3)$ sind verhältnismäßig scharf, ebenso wie in den Teilbanden zu $v' = 5$ und $v' = 7$; erkennbar diffus sind schon $R(2)$ und $P(4)$, stark diffus sind $R(3)$, $R(4)$ und $P(5)$. — Die $Q$-Linien weisen indessen keine Veränderung gegenüber jenen in $v' = 5$ auf. Dieser Befund kann so zusammengefaßt werden: Die Teilniveaus $F'_c$ ($Q$-Zweige) von $v' = 6$ bleiben unbeeinflußt; die Teilniveaus $F'_d$ ($R$- und $P$-Zweige) sind für $K' = 1$ und 2 normal, für $K' = 3$ etwas diffus, für $K' = 4, 5, 6 \ldots$ stark diffus. *Bei wachsender Rotationsquantenzahl setzt also* (mit $K' = 3$) *eine Diffusität ein.*

In der Tabelle 1 sind die Bandenlinien mit ihrer Zuordnung und Schärfe angegeben.

*Natur der neuen Zerfallsgrenze.*

Diese neue im Niveau $v' = 6$ des Terms $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ einsetzende Diffusität ist nur durch eine neue Zerfallsmöglichkeit des $H_2$ zu deuten, die bei 124600 $cm^{-1}$ oberhalb des Grundniveaus auftritt. Es sei zunächst versucht, eine neue Prädissoziation anzunehmen.

Die photochemische Zerlegung[1]) des $H_2$ ($v'' = 0$, $K'' = 0$) in $H + (2\,n\text{-})\,H$ beginnt bei 118376 $cm^{-1}$. Es ist daraus abzuleiten, daß die Zersetzung $H_2 \rightarrow H + (3\,n\text{-})\,H$ oberhalb von 133609 $cm^{-1}$ erfolgen kann. Die neue Zerfallsgrenze liegt *zwischen* diesen beiden Werten, sie entspricht also *nicht* einem Zerfall in zwei Atome, deren kinetische Energie verschwindend gering ist. Als Produkte einer Zerlegung in zwei neutrale Teile können nur ein normales und ein $(2\,n\text{-})$ H-Atom auftreten, die $> 6220$ $cm^{-1}$ Relativenergie besitzen. Das heißt: Eine Prädissoziation in $v' = 6$ des $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ erfordert die Annahme einer Abstoßungspotentialkurve mit der Asymptote $H + (2\,n\text{-})\,H$ und einem Schnittpunkt mit

[1]) Siehe Teil I.

der Kurve des Terms $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$, der etwa 6220 $cm^{-1}$ über der Asymptote liegt. Die Natur dieser Abstoßungskurve wäre nach den Kronigschen Auswahlregeln mit ${}^1\Sigma_u^+$ zu bezeichnen, denn die $F_c'$-Teilniveaus von ${}^1\Pi_u$ bleiben scharf, die $F_d'$ dagegen zerfallen. Nur *eine* Abstoßungskurve dieser Symmetrie ist in $H_2$ vorhanden, sie gehört zu der Anziehungskurve des Terms $1\,s\,2\,s\,{}^1\Sigma_g^+$, des $X$-Terms nach Richardson[1]). Der Verlauf dieser Abstoßungskurve ist weder theoretisch noch experimentell bekannt. Eine Näherungsbetrachtung zeigt jedoch, daß sie wahrscheinlich die Anziehungskurve des Terms $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$ erst $> 2000$ $cm^{-1}$ höher schneidet als die neue Unschärfe in $v' = 6$ beobachtet wurde. Die Deutung der Unschärfe als eine neue Prädissoziation ist also schon wegen ihrer energetischen Lage unwahrscheinlich.

Weiterhin ist im allgemeinen an einer Prädissoziationsstelle, die aus der Kreuzung des stabilen Terms mit einer steilen Abstoßungskurve entsteht, keine solche Abhängigkeit der Unschärfe von der Rotationsquantenzahl zu bemerken[2]), wie sie hier auffallend auftritt.

Es ist also nicht wahrscheinlich, daß die neue Diffusität durch eine Prädissoziation verursacht wird; ganz auszuschließen wäre das nur durch eine quantitative Berechnung des Schnittpunktes der Abstoßungskurve $1\,s\,2\,s\,{}^1\Sigma_u^+$ mit der Potentialkurve $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$.

Die Lage der Zerfallsgrenze läßt an einen anderen Mechanismus für den strahlungslosen Zerfall des angeregten $H_2$-Moleküls denken. Bei 124600 $cm^{-1}$ werden die Terme diffus — und bei 124569 $cm^{-1}$ über dem Grundterm ($v'' = 0$, $K'' = 0$) des $H_2$ liegt nach Richardson[3]) der Grundzustand $v = 0$, $K = 0$ des Molekülions $H_2^+$. Es ist deshalb zu erwägen, ob ein Zerfall $H_2^* \rightarrow H_2^+ +$ Elektron die beobachteten Erscheinungen zu deuten vermag, d. h. ob hier vielleicht eine *Autoionisierung* statt einer (zweiten) Prädissoziationsstelle vorliegt.

Der strahlungslose Zerfall hochangeregter Terme in ein Ion und ein Elektron wurde zuerst von Auger[4]) nachgewiesen und in den Einzelheiten von Shenstone[5]) an Emissions-Atomspektren verfolgt. Wenn das Atomion mehrere Grundterme besitzt, so konvergieren zu jedem von diesen zahlreiche Serien angeregter Atomterme. Von den Rydberg-Serien zu den höheren Termen des Ions verschwinden nun zahlreiche an den Stellen, an denen sie den tiefsten Term des Ions überschreiten: sie „autoionisieren"; andere Termserien sind hingegen bis zu ihrer Konvergenzgrenze (als „negative" Terme) verfolgbar, sie auto-

[1]) O. W. Richardson, Nature **133**, 99, 1935. — [2]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturw. X, S. 244. Berlin, J. Springer, 1931. — [3]) O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum, New Haven, Yale University Press, 1934, S. 324. — [4]) P. Auger, Thèses Paris 1926. — [5]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

ionisieren nicht. Welcher dieser beiden Fälle eintritt, hängt von der Symmetrie der betreffenden Terme und von jener der Kontinua ab, die sich an die niedrigere Seriengrenze anschließen. Die Auswahlregeln hat Shenstone aufgestellt. — Beispiele der Autoionisierung in Absorption wurden an den Ib-Spektren des Hg, Cd, Zn und besonders des Tl beschrieben[1]). Die bei Ar, Kr und Xe beobachtete asymmetrische Verbreiterung[2]) autoionisierender Terme wurde von Fano[3]) quantenmechanisch gedeutet.

An Molekülspektren wurden von Henning[4]), Rathenau[5]) und Price[6]) kontinuierliche oder diffuse Absorptionsgebiete als direkte Ionisierungskontinua oder als Zerfallsgebiete hochangeregter Moleküle in die energetisch in gleicher Höhe liegenden Ionisierungskontinua gedeutet.

Die Beziehung zwischen der Rotationsstruktur und der Autoionisierung wird hier zum ersten Male verfolgt.

### *Autoionisierung in* $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ *des* $H_2$.

Die Diffusität in der Bande $v' = 6$ setzt auffallenderweise erst bei Rotationsquantenzahlen $K' > 2$ ein. Dies besonders ist zu deuten, wenn die Autoionisierung als Erklärung gewählt wird. Analog zur Prädissoziation nehmen wir an, daß gerade bei $K' > 2$ die Möglichkeit des Zerfalls dadurch geschaffen wird, daß eine bestimmte Energiegrenze überschritten wird. Die Natur dieser Grenze sei nun näher untersucht.

*a) Beziehungen zwischen den Rotationsenergien im zerfallenden Term* $v' = 6$ *des* $H_2^*$ *und im entstehenden* $v = 0$ *des* $H_2^*$. Bei einer Prädissoziation zerfällt das Molekül in zwei Atome; die Rotation $K'$ bleibt dabei lediglich als Drehimpuls der getrennten Atome erhalten, die Rotationsenergie kann völlig verschwinden[7]). Bei der Autoionisierung hingegen entsteht ein gequanteltes Molekülion und ein Elektron. Das Molekülion $H_2^+$ besitzt für $v = 0$ noch Rotationsenergie $F_K$, und dadurch bestehen für den Zerfall $H_2^* \rightarrow H_2^+ +$ Elektron mehrere, energetisch verschiedene Grenzen, je nach den Werten $F_K$ in den verschiedenen Rotationszuständen $K$ des entstehenden $H_2^+$ $(v = 0)$.

Wir vergleichen nun die Rotationsfolge in $H_2^+$ mit jener im Zustand $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ $(v' = 6)$ des $H_2$, den wir abgekürzt als $H_2^*$ bezeichnen.

Die Rotationsterme des $H_2^+$ sind sehr genau berechenbar, denn der Kernabstand in $H_2^+$ ist durch theoretische Berechnungen von Hylleraas[8]),

---

[1]) H. Beutler mit K. Guggenheimer u. W. Demeter, ZS. f. Phys. **86**, **87**, **88**, **91**, 1933 u. 1934. — [2]) H. Beutler, ZS. f. Phys. **93**, 177, 1935. — [3]) U. Fano, Nuovo Cim. **12**, 1, 1935. — [4]) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932. — [5]) G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1934. — [6]) W. C. Price, Phys. Rev. **47**, 419, 444, 510, 1935. — [7]) Teil I, S. 326. — [8]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 719, 1931.

Jaffé[1]) und Sandeman[2]) sehr genau bekannt. Sandeman findet für $B_0 = B_e - \alpha\,(v + \frac{1}{2}) = 29{,}12\ \mathrm{cm}^{-1}$. Unter Berücksichtigung der Koeffizienten $D_e = -\,0{,}019\,91\ \mathrm{cm}^{-1}$ erhalten wir die Rotationsterme für $v = 0$ des $H_2^+$ nach der Formel:

$$F_K = B_0 \cdot K\,(K+1) - D_0 \cdot K^2\,(K+1)^2.$$

$H_2^+$, $1s\,{}^2\Sigma_g^+$ $(v = 0)$.

| $K$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F_K$ | 0 | 58,16 | 174,0 | 346,6 | 574,4 | 855,7 $\mathrm{cm}^{-1}$ | (1) |
| $_K - F_2$ | — 174 | — 115,84 | 0 | 172,6 | 400,4 | 681,7 | |

Die Werte $F_K$ in (1) geben also die Lagen für die Rotationsniveaus des $H_2^+$ an. Liegt in der Höhe $J_{H_2}$ über dem Grundzustand des $H_2$ ($v'' = 0$, $K'' = 0$) der Grundterm $v = 0$, $K = 0$ des $H_2^+$, so folgen die Terme $K = 1$, $K = 2 \ldots$ bei $(J_{H_2} + 58{,}16)$, $(J_{H_2} + 174{,}0) \ldots \mathrm{cm}^{-1}$. Dieses sind die energetischen Grenzen, *oberhalb* deren ein $H_2^+$-Molekülion, das in $K = 0$, $K = 1$, $K = 2 \ldots$ rotiert, durch Zerfall entstehen kann.

Wir betrachten nun die Rotationsfolge im Zustand $v' = 6$ des Terms $3p\pi\,{}^1\Pi_u$, abgekürzt als $H_2^*$ bezeichnet. Die Rotationskonstante $B'$ ist hier kleiner, in $v' = 0$ des $H_2^*$ ist noch ein größerer Wert vorhanden als in $H_2^+$ $(v = 0)$, aber mit der zunehmenden Schwingung wird der mittlere Kernabstand so vergrößert, daß $B'_v$ für $v' = 6$ auf 22 $\mathrm{cm}^{-1}$ abgesunken[3]) ist. $D'_v$ beträgt etwa 0,012 $\mathrm{cm}^{-1}$. Daraus ergeben sich die Rotationsenergien:

$H_2$, $3p\,{}^1\Pi_u$ $(v' = 6)$.

| $K'$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F'_K$ | 0 | 46,0 | 137,6 | 274,3 | 455,2 | 679,2 | 944,8 $\mathrm{cm}^{-1}$ | (2) |
| $F'_K - F'_3$ | — 274,3 | — 228,3 | — 136,7 | 0 | 180,9 | 404,9 | 670,5 | |

Der Vergleich der Rotationsfolgen (1) und (2) zeigt, daß *die Aufspaltung der Rotationsniveaus in* $H_2^+$ *größer ist als in* $H_2^*$. Dies Verhalten ist überaus wichtig.

Es ist nicht möglich, die absoluten Lagen der Terme beider Rotationsfolgen in genaue Beziehung zueinander zu setzen. Die Lage der Terme in $H_2^*$ über dem Grundzustand des $H_2$ geht aus der Tabelle 1 hervor, aber

[1]) G. Jaffé, ZS. f. Phys. **87**, 535, 1934. — [2]) L. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **55**, 72, 1935. — [3]) Die vollständige Analyse des „$D$"-Zustandes $H_2$ und $D_2$ wird in Kürze veröffentlicht werden.

$J_{H_2}$, die Lage des Grundzustandes des $H_2^+$ über $H_2$, ist nur mit der Genauigkeit[1]) von $\pm$ 100 $cm^{-1}$ bekannt. Dadurch bleibt eine gewisse „Verschiebung" der $H_2^+$-Terme relativ zu den fixierten des $H_2^*$ möglich. Wir versuchen nun, durch Auswertung der Beobachtungen über die Diffusität der Rotationsterme eine Fixierung der Terme des $H_2^+$ (also von $J_{H_2}$) innerhalb des Bereichs der bisherigen Fehlergrenze vorzunehmen.

Tabelle 1. Linien der Bande $3\,p\pi\,{}^1\Pi_u$, $v' = 6 \leftarrow 1\,s\sigma\,{}^1\Sigma_g^+$, $v'' = 0$.

| Linie | Schärfe | Wellenzahl | $F_K''$*) | $K'$ | Endniveau | $F_K' - F_1'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R(0)$ | scharf | 124 388 $cm^{-1}$ | 0 $cm^{-1}$ | 1 | 124 386 $cm^{-1}$ | — |
| $P(2)$ | „ | 124 030 | 354 | | | |
| $R(1)$ | „ | 124 356 | 118 | 2 | 124 477 | 91 $cm^{-1}$ |
| $P(3)$ | „ | 124 775 | 705 | | | |
| $R(2)$ | unscharf | 124 258 | 354 | 3 | 124 617 | 231 |
| $P(4)$ | „ | 123 452 | 1169 | | | |
| $R(3)$ | diffus | 124 084 | 705 | 4 | 124 792 | 406 |
| $P(5)$ | „ | 123 055 | 1740 | | | |
| $R(4)$ | „ | 123 843 | 1169 | 5 | 125 012 | 626 |

Sicherlich kann die Autoionisierung dort und nur dort auftreten, wo die Rotationsterme $K_d'$ des $H_2^*$ oberhalb der $K$-Terme des $H_2^+$ liegen, in die sie zerfallen können. Fraglich ist dabei noch die Zuordnung von $K_d'$- zu $K$-Termen. Hierüber ist aber schon aus rein energetischen Überlegungen eine Entscheidung zu treffen.

Nehmen wir zunächst an, daß der Zerfall von $H_2^*$ in $H_2$ unter Beibehaltung von $K$ (also $K_d' \to K$ unter $\Delta K = 0$) erfolge. Dann muß dicht unterhalb des niedrigsten zerfallenden Terms des $H_2^*$, $K_d' = 3$, der Rotationsterm $K = 3$ des $H_2^+$ liegen. Damit sind nach (1) und (2) die Lagen sämtlicher Rotationsterme zueinander so fixiert, wie es in Fig. 1a dargestellt ist. In $H_2^*$ ist, wie abgeleitet, die Aufspaltung viel kleiner als in $H_2^+$. Die Terme mit $K_d' < 3$ in $H_2^*$ liegen deshalb in Fig. 1a höher als die entsprechenden Terme $K$ in $H_2^+$ — sie könnten also zerfallen. Dagegen liegen alle Terme mit $K_d' > 3$ in $H_2^*$ niedriger als die entsprechenden Terme $K$ in $H_2^+$ — diese dürfen also nicht zerfallen. Danach sollten alle Rotationsterme in $H_2^*$ mit $K_d' < 3$ zerfallen, die mit $K_d' > 3$ stabil seien. Das ist gerade das Gegenteil der Beobachtungen.

[1]) O. W. Richardson, Monogr. S. 156, 159, 161; vgl. auch Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 503, 1935 (Monogr. bedeutet das oben zitierte Buch: Molecular Hydrogen and its Spectrum). — *) Die Rotationsenergie im Grundzustand des $H_2$ ist nach C. R. Jeppesen (Phys. Rev. **44**, 165, 1933) angegeben.

Um den Widerspruch zu beheben, muß die Annahme fallen gelassen werden, daß jeder Term $K'_d$ des $H_2^*$ in den Term mit gleichem $K$ des $H_2^+$ (unter $\Delta K = 0$) übergeht. Innerhalb des Genauigkeitsbereichs für $J_{H_2}$ ist dann noch an $K'_d \to K + 1$, d. h. $\Delta K = -1$, zu denken. Diese Annahme ist in Fig. 1 b dargestellt. Der zerfallende Term $K'_d = 3$ des $H_2^*$

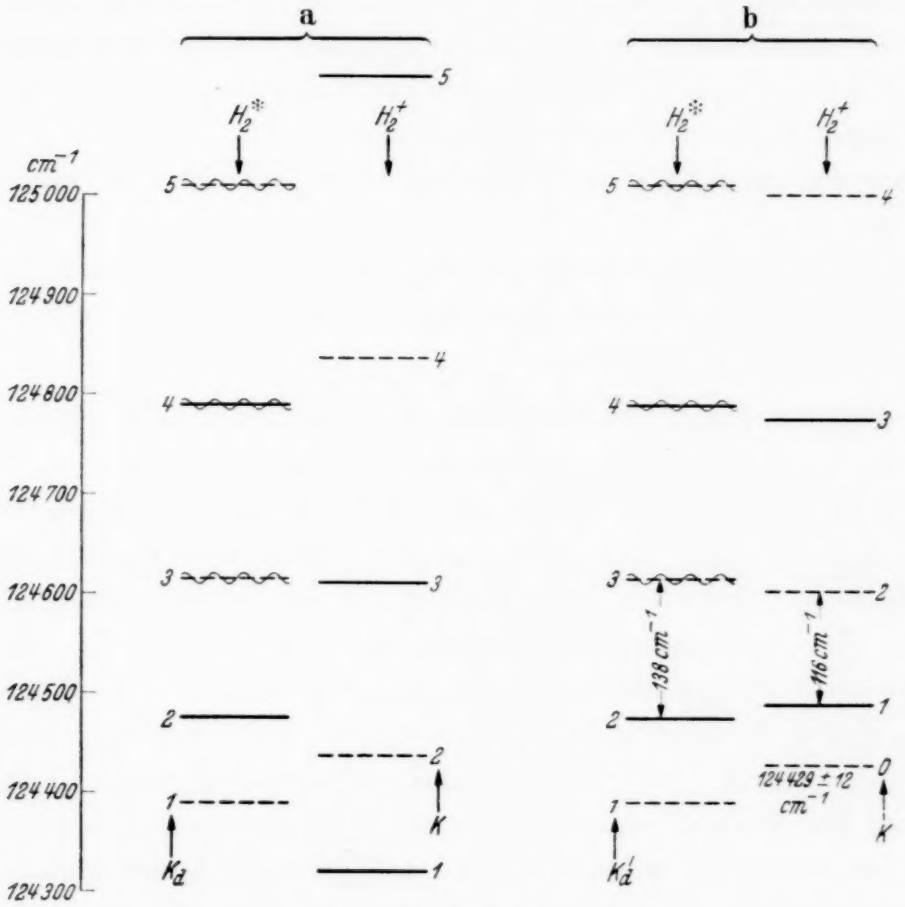



Fig. 1. Energetische Beziehungen bei der Autoionisierung.

Die Rotationsterme $K'_d$ in $3p\,\pi\,{}^1\Pi_u$ des $H_2$ sind nach Tabelle 1 in ihrer Lage über dem Grundterm ($v'' = 0$, $K'' = 0$) des $H_2$ gezeichnet. Relativ zu diesen werden die Rotationsterme des Molekülions $H_2^+$, $1s\,{}^2\Sigma_g^+$, $v = 0$ angenommen:

a) so, daß $K'_d = 3$ etwas höher liegt als $K = 3$ des $H_2^+$;

b) so, daß $K'_d = 3$ etwas höher liegt als $K = 2$ des $H_2^+$.

Nach a) dürfen die Terme $K'_d = 1, 2, 3$ zerfallen, da sie oberhalb von $K = 1, 2, 3$ des $H_2^+$ liegen, dagegen müssen $K'_d = 4$ und 5 stabil sein, wenn $\Delta K = 0$ gilt.

Nach b) dürfen die Terme $K'_d = 3, 4, 5$ zerfallen, da sie oberhalb $K = 2, 3, 4$ liegen. Dagegen müssen $K_d = 1$ und 2 stabil sein, da sie unterhalb $K = 0$ bzw. 1 liegen; als Auswahlregeln gilt jetzt $\Delta K_d = -1$.

Die symmetrischen Terme (*Para*-$H_2$) sind gestrichelt, die *antisymmetrischen* (*Ortho*-$H_2$) sind ausgezogen, als diffus beobachtete Terme sind zusätzlich durch ~~~~ bezeichnet.

liegt jetzt dicht oberhalb des Terms $K = 2$ des $H_2^+$. In $H_2^*$ sind die Abstände benachbarter Niveaus $F'_K - F'_{K-1} = 23 \cdot 2 \cdot K'_d$, und diesen gegenüber stehen nicht mehr wie bei Fig. 1 a in $H_2^+$ die Abstände $F_K - F_{K-1} = 29 \cdot 2\,K$,

sondern die jeweils um 58 $cm^{-1}$ kleineren $F_{K-1} - F_{K-2} = 29 \cdot 2\ (K - 1)$ gegenüber. Es ist aus Fig. 1 b sofort zu sehen, daß nunmehr sämtliche Terme $K'_d > 3$ in $H_2^*$ oberhalb der Niveaus mit dem um eine Einheit kleineren $K$-Wert in $H_2^+$ liegen — also in diese aus energetischen Gründen zerfallen dürfen, daß dagegen alle Terme $K'_d < 3$ in $H_2^*$ weniger Energie besitzen als die benachbarten $H_2^+$-Terme mit um eine Einheit kleinerem $K$, daß sie also stabil sein müssen. Das zeigt auch ein Vergleich der beiden letzten Zeilen in (1) und (2), welche die Energiewerte der Rotationsniveaus des $H_2^+$ (bzw. $H_2^*$) bezogen auf $F_2$ (bzw. $F'_3$) $= 0$ enthalten.

Über die Genauigkeit der Fixierung des $H_2^+$ relativ zu $H_2^*$ werden wir unten sprechen.

Die Tatsache, daß die $Q$-Linien des $H_2^+$ scharf bleiben, also die $K'_c$-Niveaus nicht autoionisieren, ist erst durch Untersuchung der Auswahlregeln für den Zerfallprozeß verständlich.

*b) Erhaltungssätze und Auswahlregeln.* Lediglich aus den energetischen Beziehungen zwischen den zerfallenden und den entstehenden Termen hat sich also ergeben, daß ein Rotationsterm $K'_d$ des $H_2^*$ in den Term $K$ des $H_2^+$ autoionisieren kann, dessen $K$ um eine Einheit geringer ist.

Dieses Auswahlgesetz läßt sich an Hand der Erhaltungsgesetze nachweisen. Das Ausgangssystem ist das gequantelte Molekül $H_2^*$, der Endzustand das gequantelte Molekülion + ein freies Elektron. Beide Systeme müssen gleiche Symmetrieeigenschaften haben. Nach den Untersuchungen de Kronigs[1]) an der Prädissoziation bleiben bei strahlungslosen Übergängen erhalten: Der Gesamtdrehimpuls, die Spiegelungseigenschaften + und −, *gerade* und *ungerade*, *symmetrisch* und *antisymmetrisch*; die Multiplizität: für die Projektion des Elektronenbahnimpulses gilt $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$.

Der Anfangszustand $H_2^*$, $p\pi\,{}^1\Pi_u$ hat als *ungerader* Term nur folgende zwei Arten von Rotationszuständen: $+$*-antisymmetrische* und $-$*-symmetrische*. Das Molekülion $H_2^+$ hat in seinem Grundzustand $1s\sigma\,{}^2\Sigma_g^+$ die Rotationsterme: $+$*-symmetrische* und $-$*-antisymmetrische*. Diese beiden Körper haben isoliert also durchaus verschiedene Symmetriearten. Aber der Endzustand der Autoionisierung ist nicht $H_2^+$ allein, sondern Molekülion + Elektron. Nur wenn das Elektron *ungerade* (bezogen auf das $H_2^+$) ist, kann die Symmetrie des Endsystems gleich der des $H_2^*$ sein, denn dann werden die Zeichen + und − für die Rotationsterme vertauscht. Das Endsystem ($H_2^+ + e_u$) hat also $-$*-symmetrische* und $+$*-antisymmetrische* Rotationsterme. Wenn überhaupt Autoionisierung zu $H_2^+, {}^2\Sigma_g^+$ stattfindet,

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1927; **50**, 347, 1928.

muß aus $1s\sigma\ 3p\pi\ {}^1\Pi_u$ das $3p\pi_u$-Elektron abgespalten werden und in ein *ungerades* Elektron $e_u$ (bezogen auf $H_2^+$) übergehen, sonst sind die Erhaltungssätze nicht erfüllbar.

Wir betrachten nun die einzelnen Rotationsterme in Fig. 2. Strahlungslose Übergänge $H_2^* \to H_2^+ + e_u$ können nur zwischen Termen gleicher

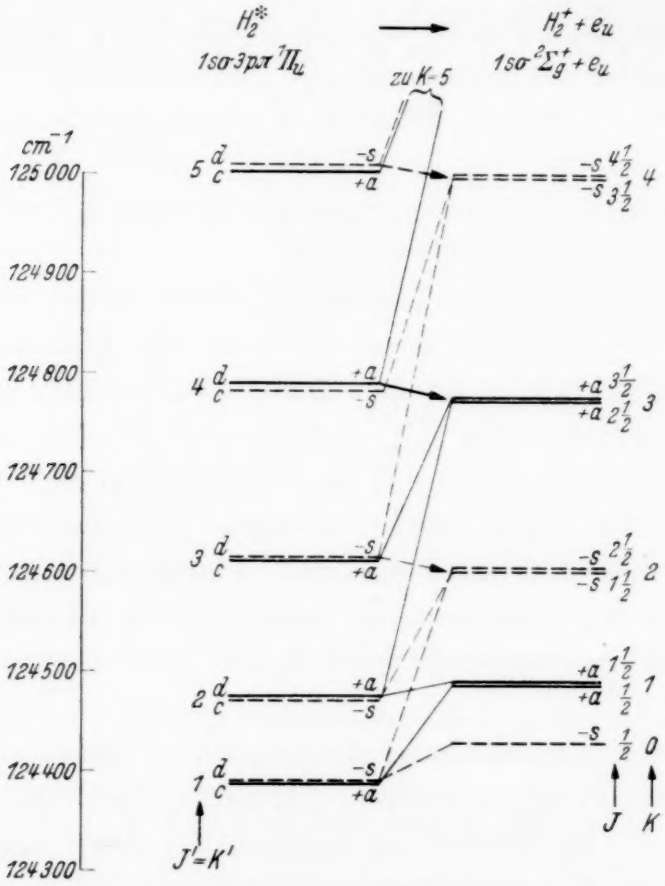



**Fig. 2. Symmetriebeziehungen bei der Autoionisierung.**

**Links sind die Rotationsterme $K_d'$ und $K_c'$ des Zustands $3p\pi\ {}^1\Pi_u$, $v' = 6$ in ihrer Lage und Symmetrie gezeichnet, rechts die Terme des $H_2^+$, $v = 0$ in der Lage nach Fig. 1b und in der Symmetrie, die sie aufweisen, wenn sie mit einem *ungeraden* Elektron als Gesamtsystem betrachtet werden.**

**Die nach den Erhaltungssätzen möglichen Übergänge sind durch Verbindungslinien angedeutet. Nur die Verbindungslinien, die nach rechts unten führen, erlauben energetisch eine Autoionisierung. Lediglich jene drei $K_d'$-Terme sind diffus, von denen solche Übergänge zu $H_2^+ + e_u$ ausgehen. Zeichnung der Terme wie in Fig. 1; *s* bedeutet *symmetrisch*, *a* = *antisymmetrisch* (in den Kernbahnkoordinaten).**

Symmetrie erfolgen. In $H_2^*$ sind die Terme mit *un*geradzahligem $K_d'$ die *symmetrischen*, in $H_2^+$ sind diejenigen mit geradzahligem $K$ die *symmetrischen* (und jedesmal die anderen sind *antisymmetrisch*. in bezug auf die Kernkoordinaten. Daher muß bei der Autoionisation gelten:

$$\text{für } K_d' \to K + e_u: \quad \Delta K = \pm 1. \tag{3}$$

Das ist aber genau das Verhalten, das wir oben aus rein energetischen Betrachtungen gefolgert haben.

In den anderen Teilniveaus $F_c'$ des $^1\Pi_u$, auf denen die $Q$-Zweige von $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+$ enden, sind dagegen die geradzahligen $K_c'$-Terme *symmetrisch*, ebenso wie in $^2\Sigma_g^+$ des $H_2^+$, und die ungeradzahligen sind beide Male *antisymmetrisch*. Hier gilt bei Autoionisierung:

$$\text{für } K_c' \to K + e_u: \quad \Delta K = 0. \tag{4}$$

Nun liegen aber nach Fig. 1b die mit gleichem $K_c$ indizierten Niveaus des $H_2^*$ niedriger als die Niveaus des $H_2^+$. *Aus energetischen Gründen können also die $K_c'$-Terme nicht autoionisieren,* wenn die Auswahlregel (4) gewahrt wird.

Das ist genau in Übereinstimmung mit unserem Befund: Die $Q$-Linien der Teilbande zu $v' = 6$ bleiben scharf.

Damit ist die energetische Lage der $H_2^*$-Terme zu den autoionisierenden Termen geklärt. Eine allgemeine Ableitung der Auswahlregeln für die Autoionisation beliebiger angeregter Terme wird in Kürze gegeben werden.

Die Auswahlregeln für $K_{c,d}' \to K$ können in sehr einfacher Weise zusammengefaßt werden. Da eine *symmetrische* Funktion der Kernbahnkoordinaten stets in $H_2$ mit *antisymmetrischer* Verknüpfung der Kernspinfunktionen gekoppelt ist (und umgekehrt), können wir letztere als Merkmal betrachten. Es ergibt sich so: ein angeregtes Molekül *para*-$H_2^*$ liefert bei der Autoionisierung stets ein *para*-$H_2^+$-Ion, und ebenso gilt *ortho*-$H_2^*$ $\to$ *ortho*-$H_2^+ + e_u$.

Es sei noch die Beziehung der Gesamtdrehimpulse für die beiden Moleküle unseres Prozesses erwähnt. $H_2^*$ gehört dem Singulettsystem an; es gilt: $K' = J'$; $H_2^+$ dagegen als $^2\Sigma$-Term hat $S = \frac{1}{2}$ und den Gesamtdrehimpuls $J = K \pm \frac{1}{2}$. Daraus ergeben sich folgende Beziehungen zwischen $H_2^*$ und $H_2^+$ durch Berücksichtigung von (3) und (4):

$$\text{für } J_d' \to J + e_u: \quad \Delta J = \pm\tfrac{1}{2}, \pm\tfrac{3}{2} \tag{5}$$

und

$$\text{für } J_c \to J + e_u: \quad \Delta J = \pm\tfrac{1}{2}. \tag{6}$$

*c) Modellmäßige Betrachtung.* Die Verminderung der Quantenzahl $K$ um 1 bei der Ablösung des angeregten Elektrons aus dem Term $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ kann am Vektormodell des Moleküls dargestellt werden.

Beide Molekülterme sind nach Hunds Fall *b* gekoppelt. In Fig. 3a bedeutet $\Lambda'$ die Projektion des Bahnimpulses $L'$ des $3p\pi$-Elektrons[1]) auf die Kernverbindungslinie; es ist $\Lambda' = 1$. Der Vektor $N'$ bedeutet die reine Kernrotation, die nicht gequantelt ist. Beide Vektoren setzen sich zusammen

[1]) Nach der Wellenmechanik wäre für $L'$ eigentlich $\sqrt{L'(L'+1)}$ und entsprechend $\sqrt{S'(S'+1)}$, $\sqrt{K'(K'+1)}$, $\sqrt{J'(J'+1)}$ zu setzen. Da es uns hier nicht auf die genauen Beträge der Vektoren ankommt, benutzen wir die einfacheren Zeichen, $L'$, $S'$, $K'$, $J'$ und $K$, $S$, $J$.

zu der gequantelten Resultierenden $K'$, die hier (da der Gesamtspin $S' = 0$ ist) auch den Gesamtdrehimpuls $J'$ des Moleküls bedeutet.

In Fig. 3b ist der Zustand nach der Autoionisierung dargestellt. Das Elektron $e_u$ ist von dem Rest abgetrennt. Das entstandene $H_2^+$ besitzt den Vektor $\Lambda' = 1$ nicht mehr. Die Kernrotation $N'$ ist in $N$ nahezu beibehalten worden, da die Bewegung der schweren Kerne langsam gegenüber den Elektronenveränderungen erfolgt. Dies $N$ bedeutet nun den gequantelten

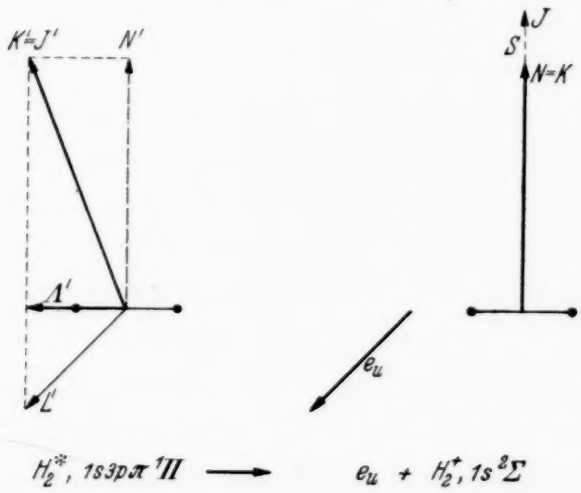



Fig. 3. Vektorbeziehungen bei der Autoionisierung.

Links ist das Vektormodell für das angeregte $H_2^*$-Molekül gezeichnet, das nach Hunds Fall *b* gekoppelt ist (als Singuletterm).

Rechts ist der Zustand nach der Autoionisierung angegeben: Das (auf $H_2^+$ bezogen) *ungerade* Elektron und das Vektormodell des $H_2^+$-Ions, das (als $\Sigma$-Term) ebenfalls nach Fall *b* gekoppelt ist.

$N'$ bzw. $N$ bedeuten die reine Kernrotation,

$L'$ [statt des genaueren $\sqrt{L'(L'+1)}$] den Elektronenbahnimpuls,

$\Lambda'$ dessen Projektion auf die Kernverbindungslinie,

$K'$ und $K$ [statt $\sqrt{K(K+1)}$] sind die Gesamtbahnmomente,

$S$ [statt $\sqrt{S(S+1)}$] ist der Spinvektor in $H_2^*$.

$J'$ und $J$ [statt $\sqrt{J(J+1)}$] sind die Gesamtdrehimpulse der Moleküle.

Es ist erkennbar, daß für eine Autoionisierung bei $N' = N$ infolge der Abspaltung von $\Lambda'$ die Möglichkeit des Übergangs von $K'$ in $K$ unter $\Delta K = 0,1$ besteht.

Vektor $K$. Da ein Elektron verloren wurde, entsteht als neuer Vektor der Spin des zurückbleibenden $1s\sigma$-Elektrons $S = \frac{1}{2}$. Dieser stellt sich zu $K$ ein und bildet mit ihm das Gesamtmoment $J = K \pm S$.

Der Vergleich von $K'$ in $H_2^*$ und $K$ in $H_2^+$ zeigt, daß $K' = \sqrt{N'^2 + \Lambda'^2}$, also größer ist als $K = N$ in $H_2^+$. Da $\Lambda' = 1$ als Komponente abgespalten wird, ist es verständlich, daß für die strahlungslose Ablösung eines $p\pi$-Elektrons $\Delta K = 0, \pm 1$ gilt.

### *Bestimmung der Ionisierungsenergie des* $H_2$.

Die theoretische Untersuchung der Auswahlprinzipien hat die Zuordnung der Rotationsterme des $H_2^*$ zu denen des $H_2^+$ bestätigt, die wir aus

rein energetischen Überlegungen in Fig. 1 b aufgestellt hatten. Nach dieser Sicherung gehen wir dazu über, die Ionisierungsenergie des $H_2^+$ zu bestimmen.

Die Beobachtungen ergeben, daß der Term $K'_d = 3$ zerfällt; er liegt also höher als $K = 2$ des $H_2^+$. Dagegen bleibt $K'_d = 2$ scharf — er liegt also niedriger als $K = 1$ des $H_2^+$. Diese Beziehungen werten wir nun quantitativ aus.

Die Lagen für die beiden $H_2^*$-Terme sind nach Tabelle 1 bekannt:

$$\left.\begin{array}{l} K_d = 2 \text{ liegt bei } 124477\ \text{cm}^{-1} \\ K_d = 3 \text{ liegt bei } 124617\ \text{cm}^{-1} \end{array}\right\} \text{ über dem Grundzustand des } H_2.$$

Zwischen diesen beiden Marken, deren Abstand $(F'_3 - F'_2)$ 140 $\text{cm}^{-1}$ [137 $\text{cm}^{-1}$ nach (2)] beträgt, liegen die beiden Terme $K = 1$ und $K = 2$ des $H_2^+$, die ihrerseits 116 $\text{cm}^{-1} = F_2 - F_1$ nach (1) aufgespalten sind. Die Lage dieses Intervalls $F_2 - F_1$ ist also in seiner absoluten Lage über $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+$ des $H_2$ bis auf eine Verschiebung um die *Differenz* beider Abstände, also um 24 $\text{cm}^{-1}$, eingeschränkt. Das heißt: $K = 1$ des $H_2^+$ ist auf $\pm$ 12 $\text{cm}^{-1}$ (maximalen Fehler) in bezug auf den Grundzustand des $H_2$ fixiert. Seine Lage ist $124487 \pm 12\ \text{cm}^{-1}$. Durch Subtraktion von $F_1$ für die Rotation in $H_2^+$, $K = 1$ finden wir dann die Lage von $H_2^+$ ($v = 0$, $K = 0$) über dem Grundzustand des $H_2$, d. h. die Ionisierungsenergie $J_{H_2}$ des $H_2$:

$$J_{H_2} = 1s\sigma\,{}^2\Sigma_g^+,\ H_2^+\ (v = 0,\ K = 0) - (1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+,\ H_2\ (v'' = 0,\ K'' = 0),$$

$$\begin{aligned} J_{H_2} &= 124429 \pm 13\ \text{cm}^{-1} \\ &= 15{,}350 \pm 0{,}0015\ \text{e-Volt} \\ &= 353{,}90 \pm 0{,}04\ \text{kcal}, \end{aligned}$$

wobei 1 e-Volt = 8106 $\text{cm}^{-1}$ = 23,055 kcal gesetzt wurde.

Die Genauigkeit des neuen Wertes für $J_{H_2}$ beträgt $\pm$ 13 $\text{cm}^{-1}$; diese Fehlergrenze ist etwa zehnmal geringer als der Abstand zweier Rotationsquanten in $H_2^*$. Dieser Gewinn an Genauigkeit ist darin begründet, daß — anders als bei der Prädissoziation — bei der Autoionisierung für die verschiedenen Rotationsniveaus des $H_2^*$ in $H_2^+$ jeweils energetisch verschiedene Zerfallsgrenzen gültig sind, nämlich die Rotationsterme des Molekülions. Beide Systeme liegen nach Art eines Nonius nebeneinander, so daß die Fehlergrenze der relativen Fixierung nicht nur durch die Abstände $\Delta F'_K$ einer Termreihe, sondern durch die Differenzen der in den beiden Termfolgen benachbarten Intervalle, also durch $\Delta F'_K - \Delta F_{K-1}$, gegeben wird. Die Art der Zusammenfügung der beiden quadratischen Skalen $\Delta F'_K$ und $\Delta F_K$ zum Nonius wird durch das Auswahlprinzip $\Delta K = 1$ bestimmt.

*Vergleich mit früheren Bestimmungen der Ionisierungsenergie.*

Aus elektrischen Messungen wurde die Ionisierungsspannung des $H_2$-Moleküls von Bleakney[1]) zu 15,37 ± 0,03 e-Volt gewonnen, was mit unserem Wert übereinstimmt, wenn auch dort die Fehlergrenze etwa 20 mal größer ist. Viele frühere Messungen (auch eine spätere) haben höhere Werte bei 15,8 e-Volt ergeben. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim Elektronenstoß die $H_2^+$-Ionen bevorzugt in angeregten Schwingungstermen gebildet werden.

Der bisher allgemein angenommene Wert für $J_{H_2}$ stammt von Richardson und Davidson[2]) und beträgt 124569 $cm^{-1}$, ist also 140 $cm^{-1}$ höher als der von uns bestimmte. Es wurden Rydberg-Serien aus den spärlich vorhandenen angeregten Singulettermen des $H_2$ gebildet und diese zur Berechnung der Grenze $H_2^+$ verwendet. Der Anschluß an den Grundzustand des $H_2$ erfolgte mit Hilfe des ultravioletten Spektrums gemäß den Messungen von Hori[3]).

Die Rydberg-Serien wurden dort in verschiedener Weise aufgestellt:

1. Es wurde angenommen, daß die niedrigsten spektroskopischen[4]) Niveaus $v' = 0$, $K' = 0$ eine Rydberg-Folge bilden, deren Grenze der Term $v = 0$, $K = 0$ des $H_2^+$ bildet. So ergibt sich aus:

$$\left.\begin{array}{l} 3\,d\,{}^1\Sigma_g \text{ und } 4\,d\,{}^1\Sigma_g : J_{H_2} = 124469\ cm^{-1} \\ 3\,d\,{}^1\Pi_a \text{ und } 4\,d\,{}^1\Pi_a : J_{H_2} = 124565\ cm^{-1} \\ 3\,d\,{}^1\Pi_b \text{ und } 4\,d\,{}^1\Pi_b : J_{H_2} = 124573\ cm^{-1} \end{array}\right\} \text{ Mittel } 124569\ cm^{-1}. \quad \text{(a)}$$

2. Es wurde angenommen, daß die Termwerte für die Minima der Potentialmulden Rydberg-Serien liefern, die zum Minimum der Potentialmulde des $H_2^+$ konvergieren. So ergibt sich aus:

$$3\,d\,{}^1\Pi_b \text{ und } 4\,d\,{}^1\Pi_b : J_{H_2} = 124563\ cm^{-1}. \quad \text{(b)}$$

3. Ein drittes Verfahren der Extrapolation gründen Richardson und Davidson auf die Annahme, daß die Rydberg-Formel für Punkte mit gleichem Kernabstand $r$ in den verschiedenen Potentialkurven (angeregter Singuletterme) anzuwenden ist. Bei festgehaltenen Kernen seien also die Energiebeträge für die Erhöhung der Elektronenanregung ($n = 3, 4, 5 \ldots$) so bemessen, daß sie eine Rydberg-Serie bilden, bis schließlich die Ionisierung eintritt. Als Mittelwert der Ionisierungsenergie wird

---

[1]) W. Bleakney, Phys. Rev. **40**, 496, 1932. — [2]) O. W. Richardson, Monographie S. 155—162; O. W. Richardson u. P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 466, 1929; **142**, 63, 1933. — [3]) T. Hori, ZS. f. Phys. 44, 834, 1927. — [4]) Dabei wurde nach der älteren Theorie mit der Rotationsformel $F_K = B_v \cdot (K + {}^1/_2)^2$ gerechnet.

aus den Elektronentermen $3\,d\,^1\Sigma$ und $4\,d\,^1\Sigma$; $3\,d\,^1\Pi_{ab}$ und $4\,d\,^1\Pi_{ab}$; $3\,d\,^1\Delta_{ab}$ und $4\,d\,^1\Delta_a$ nach langwieriger Rechnung gefunden:

$$J_{H_2} = 124340\ \text{cm}^{-1}\ (\pm 40\ \text{cm}^{-1}). \qquad \text{(c)}$$

Der Vergleich der drei Beträge (a), (b), (c) mit unserem Wert zeigt, daß weder aus den spektroskopischen Niveaus, noch aus den Potentialwerten für Anregung bei festgehaltenen Kernen exakte Rydberg-Serien der höheren $H_2$-Terme gebildet werden.

Wenn wir die Rydberg-Serien des $H_2$ nicht mit $R_H = 109678{,}3$ berechnen, wie dies Richardson und Davidson tun, sondern $R_{H_2} = 109710\ \text{cm}^{-1}$ in die Formeln einsetzen, weil doch ein hochangeregtes Elektron der Zentralmasse $2 \times H$ gegenübersteht, werden die Ergebnisse nur unwesentlich geändert. Auch die Umrechnung der Bandenterme auf die wellenmechanischen Formeln (ganzzahlige Rotationsquantenzahlen, tiefstes Rotationsniveau also $K = 0$ statt $K^* = -1/2$) sowie Abänderungen in der Methode der Bestimmung von $\nu_0$, die Richardson und Davidson anwenden, vermögen keine größere Änderung als $\pm 20\ \text{cm}^{-1}$ in dem extrapolierten Wert $J_{H_2}$ hervorzubringen. Es ist somit sicher, daß die betrachteten Terme mit $n = 3$ und $n = 4$ die Bedingungen für Rydberg-Serien nicht gut erfüllen, sondern daß kompliziertere Formeln (etwa die von Ritz) anzuwenden wären.

Unser Wert liegt in der Mitte zwischen den Ergebnissen aus (a), (b) und (c), so daß für die richtige Extrapolation der Grenze ein „Kompromiß" aus beiden Methoden zu bilden wäre, was auch Richardson kürzlich[1]) vermutungsweise aussprach. Bemerkenswert ist, daß die Extrapolation aus den beiden $d\,^1\Sigma_g$-Niveaus $J_{H_2} = 124469\ \text{cm}^{-1}$ unserem Werte recht nahe kommt, und daß hierin die Terme $K' = 0$ verhältnismäßig wenig Störungen aufweisen.

Die Folgerungen, die aus der Neubestimmung von $J_{H_2}$ auf das Termschema des $H_2$ zu ziehen sind, werden in einer folgenden Arbeit im Zusammenhang mit einigen anderen verwandten Ergebnissen behandelt werden. Es werden auch unabhängige Beweise für die Richtigkeit unseres Wertes von $J_{H_2}$ gebracht werden, wodurch die Deutung der Diffusität als Autoionisierung gestützt wird, und ein weiteres Beispiel der Autoionisation wird im Emissionsspektrum des $H_2$ behandelt werden.

Herrn Prof. Dr. Bodenstein sei für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens gedankt. Herr Präsident Prof. F. Paschen förderte diese Untersuchung durch sein Interesse. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen unterstützte uns durch Überlassung spektral-reinen Heliums. Das $D_2$ für Vergleichsaufnahmen verdanken wir den Herren Prof. K. F. Bonhoeffer und Prof. K. Clusius. Frl. M. Schmidt half uns bei den Messungen und Berechnungen. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

[1]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) **152**, 503, 1935, S. 507.

# Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen dünner Silberschichten von Ultrarot bis Ultraviolett.

Von **F. Goos** in Hamburg.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1936.)

Es wurden nach einem einheitlichen Verfahren eine Reihe von Silberschichten auf Quarzglasunterlagen hergestellt, von 0,8 bis 142 mμ Dicke. Für diese Schichten wurden für sieben verschiedene Wellenlängen von Ultrarot bis Ultraviolett die Durchlässigkeit und die Reflexion nach der Luft- und nach der Quarzseite zu gemessen, sowie die Masse der Silberschichten ermittelt. Hieraus wurden, soweit wie möglich, die Konstanten des Silbers bestimmt und Betrachtungen über die Struktur der Schichten angestellt.

*§ 1. Vorbemerkung.* Die vorliegende Arbeit verdankt ihr Entstehen dem Wunsche, bei der Herstellung halbdurchlässiger Silberschichten für Interferenzplatten mittels Kathodenzerstäubung die nötigen Unterlagen zu haben, um solche Schichten zu bekommen, die bei möglichst großer Durchlässigkeit auch möglichst große Reflexion zeigen; bei denen also möglichst wenig Licht durch Absorption in der Schicht verloren geht. Nach zahlreichen Vorversuchen, bei denen im monochromatischen Licht verschiedener Wellenlängen von Ultrarot bis Ultraviolett Durchlässigkeit und Reflexion gemessen wurde, wurde schließlich folgendes Arbeitsverfahren bei der Herstellung der Schichten angewandt.

*§ 2. Herstellung der Silberschichten.* Die Schichten wurden auf schwach keilförmigen Platten aus Quarzglas (Näheres siehe § 3) niedergeschlagen. Als Versilberungsraum dienten zwei Glasglocken von zusammen etwa 20 Liter Rauminhalt, die mit ihren plan geschliffenen ringförmigen Grundflächen aufeinandergestellt, mit Ramsay-Fett gedichtet und evakuiert wurden. Dies geschah mit einer Ölvorpumpe und einer Molekularluftpumpe von Leybold. Nachdem hohes Vakuum erreicht war, wurde der Raum abgesperrt, mehrere Stunden gewartet, das Vakuum durch Gasentladung mittels Hochfrequenz nachgeprüft, erneut die letzten Gasreste abgepumt und schließlich Wasserstoff eingeleitet. Die Versilberung selbst wurde bei strömendem Wasserstoff gemacht. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und diffundierte durch ein glühendes Palladiumrohr in den Versilberungsraum hinein. Die runde Silberkathode hatte einen Durchmesser von 18 cm; das Silber war im Hochvakuum geschmolzen und von Heraeus geliefert. Der Abstand zwischen Silberkathode und zu versilberndem Quarzkeil betrug 4,6 cm; der Druck der Wasserstoff-

atmosphäre war etwa $^1/_{10}$ mm Quecksilber, und wurde immer so einreguliert, daß der Crookessche Dunkelraum etwa bis zur Mitte zwischen Kathode und Quarzkeil reichte. Die Hochspannung wurde einer Hochspannungsmaschine entnommen, der Spannungsabfall zwischen Silberkathode und Anode betrug etwa 1000 Volt, die Stromstärke 40 mA, so daß mit einer Leistung von 40 Watt gearbeitet wurde, bei einer Versilberungszeit von 20 Sekunden für die dünnste und einer Stunde für die dickste Schicht. Selbst nach einer Stunde hatten sich die Glasglocken nicht nennenswert erwärmt.

*§ 3. Die Quarzglaskeile.* Das Material für das Quarzglas lieferte Heraeus; daraus wurden von J. D. Möller in Wedel 4 Keilplatten hergestellt,

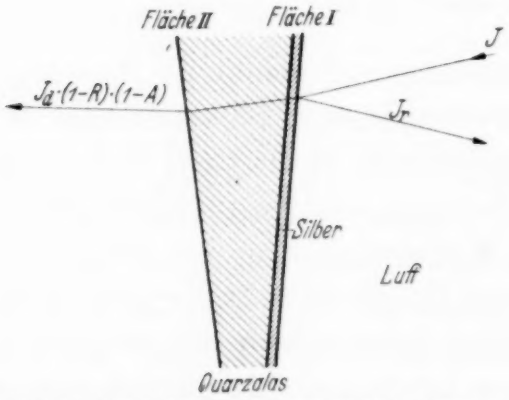



Fig. 1. Versilberter Quarzglaskeil. Lage 1.

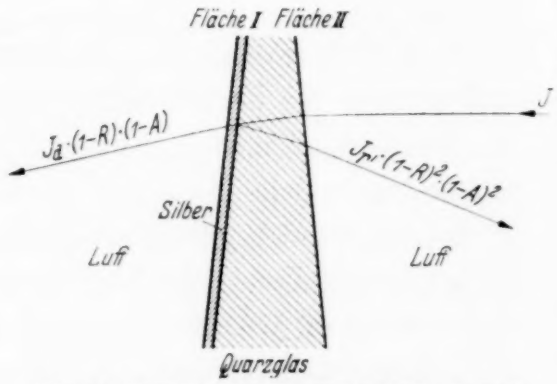



Fig. 2. Versilberter Quarzglaskeil. Lage 2.

ihre Fläche war $4 \times 4$ cm$^2$, die Dicke 0,70 bis 1,05 mm, so daß der Keilwinkel 30′ betrug, was ausreichend war, um bei den optischen Messungen die Mehrfach-Reflexionen zu trennen und die unerwünschten abzufangen. Der jeweils zur Versilberung in die Glasglocken eingebrachte Quarzkeil wurde mit einer Metallkappe abgedeckt, die eine Fläche von 14,73 cm$^2$ freiließ. Vor und nach der Versilberung wurden die Quarzkeile auf einer Mikrowaage gewogen (siehe § 5). Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit wurden mit einer Spezialapparatur gemessen, die in § 4 näher beschrieben ist. Hier soll zunächst das Prinzipielle der Messung erörtert werden. In Fig. 1 ist der Quarzkeil im Schnitt dargestellt. Fläche I ist versilbert, auf diese fällt von der Luftseite her ein Lichtstrahl von der Intensität $J$ auf. Es bedeutet $J_r$ ausgedrückt in Einheiten von $J$ den am Silber nach der Luftseite hin reflektierten Anteil; ebenso $J_d$ den durch das Silber hindurchtretenden Anteil. $A$ ist der im Quarzglas absorbierte Anteil, $R$ der an der Grenzfläche Quarz—Luft, also der an der unversilberten Fläche II reflektierte Anteil. Es hat dann der von der versilberten Fläche I reflektierte Lichtstrahl die Intensität $J_r$, der aus dem Quarzkeil wieder austretende Licht-

strahl die Intensität $J_d \cdot (1 - R) \cdot (1 - A)$; die Intensitäten $J$; $J_r$ und $J_d \cdot (1 - R) \cdot (1 - A)$ werden gemessen. Läßt man umgekehrt durch Drehen des Quarzkeils um 180° das Licht von der unversilberten Fläche II her auffallen (siehe Fig. 2) und nennt $J_{r'}$ den Anteil, der jetzt von der versilberten Fläche I nach der Quarzseite hin reflektiert wird, so werden in diesem Falle wiederum die auffallende Intensität $J$ gemessen sowie die reflektierte Intensität $J_{r'} \cdot (1 - R)^2 \cdot (1 - A)^2$ und die hindurchgehende Intensität, wie bei der ersten Lage nämlich $J_d \cdot (1 - R) \cdot (1 - A)$. Da die Größen $J_d$; $J_r$ und $J_{r'}$ ermittelt werden sollen, muß noch der Faktor $(1 - R) \cdot (1 - A)$ und sein Quadrat bekannt sein. Diese Kenntnis verschafft man sich durch Messungen an dem klaren, d. h. unversilberten Quarzkeil. Aus Fig. 3 ist alles zu ersehen. Es wurden die Intensitäten der beiden reflektierten Strahlen nämlich $R$ und $R \cdot (1 - R)^2 \cdot (1 - A)^2$ gemessen; ihr Quotient ergibt sofort $(1 - R)^2 \cdot (1 - A)^2$. Die Messungen zeigten, wenn man $R$ aus den bekannten Brechungsindizes für Quarzglas errechnet, daß die Absorption im Quarzglas, selbst im Ultravioletten gering war.

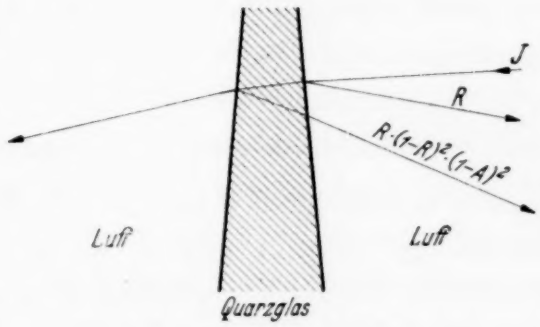


Fig. 3. Quarzglaskeil. Klar.

*§ 4. Die Apparatur für die Messung von Reflexion und Durchlässigkeit und die erzielte Meßgenauigkeit.* Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe, sie brannte an einer Akkumulatorenbatterie, die Intensität der Strahlung war auf 2 bis 3 ‰ konstant. Das Licht wurde über einen Quarz-Kondensor durch einen Quarz-Doppel-Monochromator geschickt und so weitgehend spektral gereinigt und von Streulicht gesäubert. Die Lampe sendet im Ultraroten eine Reihe von Strahlungen aus, die bei der geringen Dispersion des Quarzes im Ultraroten nicht getrennt waren, und deren Schwerpunkt bei $\lambda$ 1050 mμ liegt. Außerdem wurden benutzt die gelbe Doppellinie $\lambda = 578$ mμ, die dreifache Linie bei $\lambda = 435$ mμ, die dreifache Linie bei $\lambda$ 365 mμ; die Doppellinie bei $\lambda = 313$ mμ, die dreifache Linie bei $\lambda = 302$ mμ und die dreifache Linie bei $\lambda = 265$ mμ also im ganzen sieben Linien von Ultrarot bis Ultraviolett reichend.

Das aus dem letzten Spalt $S_1$ (Fig. 4) des Doppel-Monochromators divergent austretende Licht wurde durch eine Quarzlinse $L_1$ parallel gemacht, durchlief als Parallelstrahlenbündel von etwa 3 cm Durchmesser eine Weglänge von etwa 50 cm, wurde dann wieder durch eine Quarzlinse $L_2$ kon-

vergent gemacht und fiel durch einen Spalt $S_2$ und eine Linse $L_3$ auf eine Mollsche Thermosäule *Th* von 18 Elementen (30 Ohm innerer Widerstand), die auf einer kreisförmigen Fläche von 6 mm Durchmesser angeordnet waren. Die Thermosäule war luftdicht gekapselt. Die kurzbrennweitige Linse $L_3$ direkt hinter dem Spalt $S_2$ bildete die Linse $L_2$ auf die kreisförmige Fläche der Thermosäule ab, wodurch eine günstige Lichtausnutzung erreicht wurde. Zwischen $L_1$ und $L_2$ wurde um eine vertikale Achse drehbar der

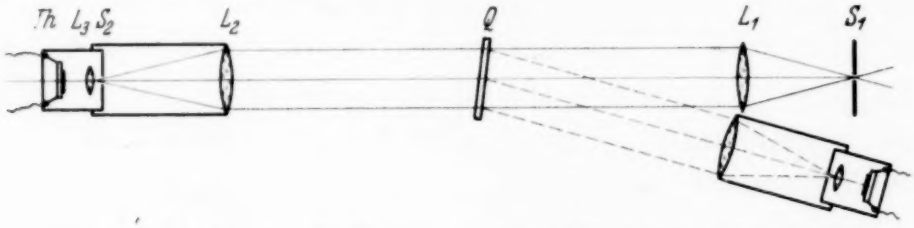



**Fig. 4. Strahlengang für Messung von Durchlässigkeit und Reflexion.**

versilberte Quarzkeil $Q$ aufgestellt. Thermosäule und Linse $L_2$ zusammen konnten geschwenkt und in die gestrichelt gezeichnete Lage gebracht werden für die Reflexionsbeobachtungen. Hierbei war Einfallswinkel und Reflexionswinkel am Quarzkeil $7^0$, es wurde also praktisch bei senkrechtem Einfall beobachtet. Der Spalt $S_2$ vor der Thermosäule sorgte für die Ausblendung der Mehrfachreflexionen am Quarzkeil. Die Thermosäule war verbunden mit einem Galvanometer nach Zernike von 10 Ohm innerem Widerstand und einer Schwingungsdauer von 3 Sekunden. Durch eine geeignete Optik in Verbindung mit dem Galvanometerspiegel wurde ein feiner Draht auf einer 3,5 m entfernten Millimeterskale abgebildet, ein Ausschlag von 1 mm bedeutete hier $4 \cdot 10^{-10}$ Amp. Das Galvanometer war nach Julius an drei Stahldrähten erschütterungsfrei aufgehängt und mit Öldämpfung versehen, so daß der Nullpunkt auf $^1/_{10}$ mm ruhig stand. Die Galvanometerausschläge wurden maximal 120 mm gemacht (durch geeignete Breite der Monochromatorspalte), nachdem durch Sonderversuche mit Hilfe des rotierenden Sektors festgestellt war, daß so Proportionalität von auffallender Energie zu Galvanometerausschlag auf 1 pro Mille gesichert war. Auch der Millimetermaßstab war geprüft, die Lage aller Striche auf $^1/_{10}$ mm richtig befunden. Die Einstellzeit der Thermosäule betrug etwa 15 Sekunden. Nach dieser Zeit war der Endausschlag auf 1 pro Mille erreicht. Eine Meßreihe für eine Silberschicht und für eine Wellenlänge umfaßte bei dreimaliger Nullpunkteinstellung je 11 Einzelmessungen und war so angeordnet, daß kleine zeitliche Änderungen des Nullpunktes möglichst unschädlich gemacht wurden. Aus der inneren Übereinstimmung der Mehrfachmessungen geht hervor, daß die Meß-

genauigkeit 3 bis $4^0/_{00}$ der einfallenden Intensität beträgt. Bei einzelnen, besonders kleinen Werten der Reflexion und der Durchlässigkeit, wo noch besondere differentielle Messungen ausgeführt wurden, betrug die Meßgenauigkeit wohl sicher 1 bis $2^0/_{00}$ der einfallenden Intensität. Bei den dünnen Silberschichten ergaben sich bei den Reflexionen nach der Quarzseite zu Werte, die bis Null herunter gingen. Hierbei wurde der Wert Null angesetzt, wenn die Reflexion weniger als $1^0/_{00}$ (weniger als $^1/_{10}$ mm Ausschlag auf der Skale) war. Dasselbe gilt für die Durchlässigkeit bei den dicken Schichten.

*§ 5. Die Mikrowaage und die Genauigkeit der Wägungen.* Neben den Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen sollte zur Charakterisierung der Dicke der einzelnen Schicht die durch Kathodenzerstäubung aufgebrachte Masse des Silbers ermittelt werden. Zu dem Zwecke sollten Differenzwägungen eines Quarzkeiles vor und nach der Versilberung gegen einen ebensolchen nicht versilberten Quarzkeil als Gegengewicht gemacht werden, wobei kleine Aluminiummassen, hauptsächlich der Reiter der Waage als eigentliches Meßmittel dienten. Es stand hierfür eine Mikrowaage von Dr. Kuhlmann, Hamburg, zur Verfügung, die bei einer Belastung von einigen Gramm — die Quarzkeile wogen 3 g — eine Genauigkeit von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ g erreichen ließ, was aber für den vorliegenden Zweck nicht ausreichend war. Einer größeren Genauigkeit ist eine Grenze gesetzt durch die Nähe des Beobachters, da die von ihm ausgestrahlte Wärme die Waage nicht zur nötigen Ruhe kommen läßt. Die Waage wurde daher für Fernablesung und Fernbedienung aus einem Nachbarraum umgebaut; die Fernbedienung umfaßte Arretierung und Auslösung der Waage, automatische Vertauschung der Quarzplatten auf den Schalen, um nach Gauß Doppelwägungen ausführen können, welches Verfahren bei feinsten Wägungen nicht zu umgehen ist, und schließlich Fernverschiebung des Reiters, mit dem die eigentliche Differenzwägung ausgeführt wurde. Die Fernablesung der Ausschläge der Waage geschah über einen am Waagebalken angebrachten Spiegel mittels Fernrohr und Skale. Die Fernrohrvergrößerung wurde soweit wie möglich getrieben, nämlich soweit wie es der Spiegel am Waagebalken beugungstheoretisch erlaubte. Da der Spiegeldurchmesser 17 mm war, so war eine Skale von etwa $^1/_3$ mm Strichabstand bei einem Abstand Spiegel—Skale von 3,8 m bei einer 70fachen Fernrohrvergrößerung noch eben gut definiert sichtbar. Wenn mit dieser Ablesevorrichtung der Ausschlag der Waage bei Mehrbelastung einer Schale mit $10^{-6}$ g ein Skalenteil betragen sollte, was für den vorliegenden Zweck wünschenswert war, so konnte dies bei der hohen optischen Vergrößerung schon erreicht werden bei einer relativ

geringen Empfindlichkeit der Waage selbst, wo also der Schwerpunkt des Waagebalkens relativ weit unter dem Unterstützungspunkt liegt. Dies ist aber außerordentlich vorteilhaft, nicht nur in bezug auf die Schwingungsdauer, die hier für eine halbe Schwingung 7,4 Sekunden betrug, sondern besonders auch für das ganze stabile Verhalten der Waage selbst. Die kleinen Aluminiummassen und der Reiter waren an ein von der Reichsanstalt geeichtes Normal angeschlossen. Der Reiterbalken war auf äquidistante Lage der Kerben geprüft. Mit der so hergerichteten Waage konnte mittels Doppelwägung nach Gauß, wobei meist eine siebenmalige Vertauschung stattfand, die Masse der Silberschichten mit aller Sicherheit auf $10^{-6}$ g ermittelt werden. Da die dünnste Schicht, die hier zur Untersuchung kam $12 \cdot 10^{-6}$ g wog, so war dieser Wert noch auf 8% gesichert.

*§ 6. Die Resultate.* Mit den hier beschriebenen Apparaten wurden nun 14 verschiedene Silberschichten, die nach der in § 2 geschilderten Methode hergestellt waren, auf Durchlässigkeit, Reflexionsvermögen und Masse des Silbers untersucht. In der Durchsicht waren die dickeren Schichten bis herunter zu etwa 7 mμ rein blau, bei 5 mμ bläulich-rosa, bei 2,5 mμ graurosa, bei 1,5 mμ gelblich-rosa und bei der dünnsten Schicht von 0,8 mμ schwach gelblich. Die Messungen sind in den folgenden 14 Tabellen gegeben.

Tabelle 1. Versilberung Nr. 57.
$m = 12{,}6 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 0{,}81$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 96,0% | 3,4 % | 3,3 % | 0,76 |
| 578 | 88,5 | 5,7 | 2,8 | 5,7 |
| 435 | 79,4 | 6,8 | 0,8 | 10,7 |
| 365 | 88,5 | 4,9 | 2,2 | 3,8 |
| 313 | 92,3 | 4,5 | 3,0 | 1,61 |
| 302 | 92,0 | 4,5 | 2,8 | 1,68 |
| 265 | 88,8 | 5,7 | 2,6 | 2,5 |

Tabelle 2. Versilberung Nr. 55.
$m = 23{,}7 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 1{,}53$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 95,1% | 3,9 % | 3,2 % | 1,03 |
| 578 | 71,3 | 9,4 | 1,0 | 11,6 |
| 435 | 72,5 | 8,7 | 0,4 | 8,4 |
| 365 | 85,7 | 5,7 | 1,8 | 2,8 |
| 313 | 90,4 | 4,8 | 2,4 | 1,30 |
| 302 | 88,8 | 5,3 | 2,3 | 1,59 |
| 265 | 83,4 | 6,5 | 1,8 | 2,4 |

Tabelle 3. Versilberung Nr. 54.
$m = 38{,}9 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 2{,}51$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 88,0% | 6,2% | 3,8 % | 3,1 |
| 578 | 55,2 | 14,5 | 1,3 | 14,4 |
| 435 | 68,1 | 10,3 | 0,8 | 6,3 |
| 365 | 81,7 | 6,8 | 1,5 | 2,4 |
| 313 | 88,3 | 5,2 | 2,2 | 1,10 |
| 302 | 85,6 | 5,8 | 1,8 | 1,40 |
| 265 | 77,0 | 8,1 | 0,5 | 2,45 |

Tabelle 4. Versilberung Nr. 53.
$m = 55{,}9 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 3{,}60$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 76,1% | 10,1% | 4,5 % | 5,9 |
| 578 | 43,8 | 19,7 | 3,8 | 15,3 |
| 435 | 64,7 | 12,2 | 2,1 | 4,9 |
| 365 | 78,5 | 7,8 | 1,9 | 2,00 |
| 313 | 86,0 | 5,4 | 1,8 | 0,98 |
| 302 | 82,1 | 6,5 | 1,3 | 1,34 |
| 265 | 71,6 | 9,5 | 0,5 | 2,27 |

Tabelle 5. Versilberung Nr. 52.
$m = 81{,}0 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 5{,}22$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 63,6% | 16,0% | 7,4% | 7,3 |
| 578 | 30,2 | 28,6 | 11,8 | 16,3 |
| 435 | 58,9 | 16,8 | 6,1 | 3,9 |
| 365 | 75,2 | 9,3 | 3,1 | 1,58 |
| 313 | 83,7 | 6,0 | 1,3 | 0,85 |
| 302 | 77,5 | 7,6 | 0,7 | 1,29 |
| 265 | 64,6 | 12,0 | 0 | 2,22 |

Tabelle 6. Versilberung Nr. 50.
$m = 130 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 8{,}4$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 34,8% | 29,1% | 13,8% | 14,6 |
| 578 | 19,5 | 41,5 | 24,3 | 15,8 |
| 435 | 52,5 | 24,3 | 14,2 | 2,6 |
| 365 | 70,0 | 12,8 | 6,0 | 1,17 |
| 313 | 79,2 | 6,6 | 0,7 | 0,74 |
| 302 | 68,7 | 9,8 | 0,2 | 1,23 |
| 265 | 52,3 | 15,0 | 1,0 | 2,4 |

Tabelle 7. Versilberung Nr. 49.
$m = 186 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 12{,}0$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 18,8% | 40,0% | 22,3% | 21,9 |
| 578 | 19,5 | 49,0 | 34,9 | 9,0 |
| 435 | 48,5 | 31,3 | 22,5 | 1,72 |
| 365 | 65,5 | 16,5 | 10,7 | 0,85 |
| 313 | 74,7 | 7,6 | 0,2 | 0,69 |
| 302 | 61,2 | 11,8 | 0,45 | 1,17 |
| 265 | 43,5 | 19,2 | 3,8 | 2,1 |

Tabelle 8. Versilberung Nr. 46.
$m = 272 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 17{,}5$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 11,2% | 58,2% | 45,3% | 18,5 |
| 578 | 21,2 | 58,4 | 49,0 | 3,7 |
| 435 | 42,2 | 41,1 | 34,0 | 1,11 |
| 365 | 59,5 | 23,2 | 18,0 | 0,60 |
| 313 | 68,3 | 8,7 | 0 | 0,65 |
| 302 | 50,5 | 15,0 | 1,9 | 1,26 |
| 265 | 32,0 | 23,4 | 7,9 | 2,2 |

Tabelle 9. Versilberung Nr. 47.
$m = 340 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 21{,}9$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 7,3% | 78,5% | 72,8% | 10,5 |
| 578 | 19,1 | 68,8 | 63,5 | 1,92 |
| 435 | 36,8 | 51,5 | 46,2 | 0,75 |
| 365 | 54,7 | 30,0 | 25,5 | 0,46 |
| 313 | 63,7 | 9,5 | 0,2 | 0,62 |
| 302 | 43,6 | 16,9 | 3,9 | 1,27 |
| 265 | 25,6 | 26,4 | 12,5 | 2,1 |

Tabelle 10. Versilberung Nr. 45.
$m = 456 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 29{,}4$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 3,3% | 93,8% | 93,4% | Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109 |
| 578 | 11,5 | 83,5 | 81,9 | |
| 435 | 25,3 | 67,2 | 64,8 | |
| 365 | 44,3 | 41,5 | 38,8 | |
| 313 | 56,3 | 10,2 | 1,1 | |
| 302 | 34,5 | 18,7 | 7,3 | |
| 265 | 17,2 | 28,6 | 17,6 | |

Tabelle 11. Versilberung Nr. 48.
$m = 707 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 45{,}6$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 0,6% | 96,5% | 96,8% | Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109 |
| 578 | 2,8 | 93,0 | 93,0 | |
| 435 | 7,9 | 85,7 | 85,7 | |
| 365 | 21,8 | 62,7 | 63,9 | |
| 313 | 42,3 | 9,1 | 4,1 | |
| 302 | 20,0 | 16,9 | 10,7 | |
| 265 | 6,5 | 25,6 | 19,8 | |

Tabelle 12. Versilberung Nr. 51.
$m = 1080 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 69{,}6$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 0,1% | 97,0% | 96,2% | Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109 |
| 578 | 0,4 | 95,6 | 95,4 | |
| 435 | 1,4 | 92,8 | 92,5 | |
| 365 | 6,2 | 70,8 | 79,8 | |
| 313 | 26,4 | 5,4 | 6,0 | |
| 302 | 8,4 | 12,3 | 8,1 | |
| 265 | 1,2 | 22,8 | 17,8 | |

Tabelle 13. Versilberung Nr. 56.
$m = 1711 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 110{,}3$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 0 % | 96,8% | 97,8% | Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109 |
| 578 | 0 | 95,0 | 95,5 | |
| 435 | 0 | 92,3 | 93,1 | |
| 365 | 0,7 | 62,9 | 84,7 | |
| 313 | 11,4 | 4,2 | 3,2 | |
| 302 | 2,1 | 12,1 | 6,7 | |
| 265 | 0 | 20,5 | 16,9 | |

Tabelle 14. Versilberung Nr. 44.
$m = 2200 \cdot 10^{-6}$ g. $D = 142$ mμ.

| $\lambda$ | $J_d$ | $J_r$ | $J_{r'}$ | $n \cdot k$ |
|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 0 % | 97,3% | 98,0% | Siehe die Figuren 12, 13, 14 und Text S. 109 |
| 578 | 0 | 96,8 | 96,9 | |
| 435 | 0 | 91,8 | 95,4 | |
| 365 | 0 | 58,0 | 88,4 | |
| 313 | 6,7 | 5,1 | 2,9 | |
| 302 | 0,6 | 12,0 | 7,5 | |
| 265 | 0 | 20,4 | 18,4 | |

Es bedeutet:

$m$ die auf der Fläche von 14,73 cm² niedergeschlagene Masse des Silbers in Mikrogramm;

$D$ die sogenannte Dicke der Schicht, wie sie sich aus der normalen Dichte des Silbers von 10,5 g/cm$^{-3}$ errechnet (weiteres hierüber siehe § 7);

Spalte 1 gibt die sieben verschiedenen Wellenlängen in mμ (siehe § 4);

Spalte 2 enthält die durchgelassene Intensität $J_d$ in Prozent der auffallenden Intensität (siehe § 4);

Spalte 3 die nach der Luftseite reflektierte Intensität $J_r$ in Prozent der auffallenden Intensität (siehe § 4);

Spalte 4 die nach der Quarzseite reflektierte Intensität $J_{r'}$ in Prozent der auffallenden Intensität (siehe § 4);

Spalte 5 wird in § 7 näher erklärt werden.

Die Werte $J_d$ $J_r$ und $J_{r'}$ sind für jede der sieben Wellenlängen getrennt als Funktion der Schichtdicke in den Fig. 5 bis 11 graphisch dargestellt.

Abszisse ist die Dicke der Schicht $D$, Ordinate Prozente der auffallenden Intensität. Die $J_{r'}$-Kurven sind gestrichelt gezeichnet.

Besonders hinzuweisen ist auf das Verhalten der Durchlässigkeit für $\lambda = 578$ mμ. Für diese Wellenlänge wird die Durchlässigkeit für eine Schicht von 14 bis 18 mμ mit wachsender Dicke nicht geringer, sondern etwas größer. Für die Wellenlänge $\lambda = 365$ mμ zeigt sich besonders auffällig, daß von Dicken größer als 40 mμ ab die Reflexion nach der Luftseite hin unter die Reflexionswerte nach der Quarzseite hin sinkt, und ab 70 mμ mit wachsender Dicke absolut merklich abnimmt. Hierauf wird in § 7 noch näher einzugehen sein.

Für eine Schicht von der Dicke Null errechnen sich aus den Brechungsindizes $n_3$ für Quarzglas folgende Werte für $R = J_r = J_{r'}$ und $J_d = 1 - R$, die in Tabelle 15 in Prozenten der einfallenden Intensität gegeben sind.

Tabelle 15.

| $\lambda$ | $n_3$ | $R$ | $1-R$ | $\lambda$ | $n_3$ | $R$ | $1-R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 1,45 | 3,4 % | 96,6 % | 313 mμ | 1,48 | 3,7 % | 96,3 % |
| 578 | 1,46 | 3,5 | 96,5 | 302 | 1,49 | 3,9 | 96,1 |
| 435 | 1,47 | 3,6 | 96,4 | 265 | 1,50 | 4,0 | 96,0 |
| 365 | 1,47 | 3,6 | 96,4 | | | | |

*§ 7. Die Konstanten des Silbers und die Struktur der Silberschicht.* Das vorliegende Zahlenmaterial soll nun benutzt werden, um etwas über die

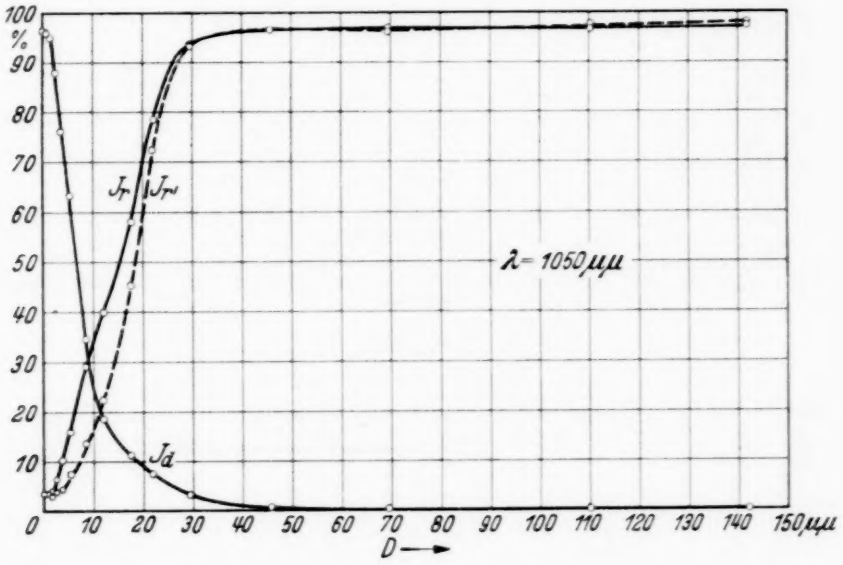



Fig. 5.

Konstanten des Silbers, nämlich den Brechungsindex $n$ und den Absorptionskoeffizienten $k$ auszusagen. $k$ ist definiert durch

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{4\pi k \cdot D}{\lambda}},$$

wo $i_0$ und $i$ die Intensitäten vor und nach Passieren der Schicht von der Dicke $D$ sind. $k$ ist also, ebenso wie $n$ eine reine Zahl. Das Problem der Durchlässigkeit und der Reflexion bei homogen absorbierenden Schichten auf durchsichtiger Unterlage als Funktion von Wellenlänge und Schichtdicke und abhängig von den Größen $n$ und $k$, diese ebenfalls wieder abhängig von Wellenlänge und Schichtdicke, ist bereits von Drude[1]) behandelt worden. Die Formeln sind kürzlich von Murmann[2]) neu entwickelt und in geschlossene Ausdrücke für $J_d J_r$ und $J_{r'}$ gebracht worden. Die sehr komplizierten Ausdrücke haben aber die Eigenschaften, daß sich die Konstanten $n$ und $k$ aus ihnen nicht explizit ausdrücken lassen. Murmann löst

[1]) D. Drude, Ann. d. Phys. **51**. 77, 1894. — [2]) H. Murmann, ZS. f. Phys. **80**. 161. 1932.

das Problem auf graphischem Wege durch sich schneidende Kurvenscharen. Das Verfahren ist aber derartig zeitraubend und daher ohne Hilfskräfte kaum durchführbar, daß man sich scheut, es ohne Not in Angriff zu nehmen.

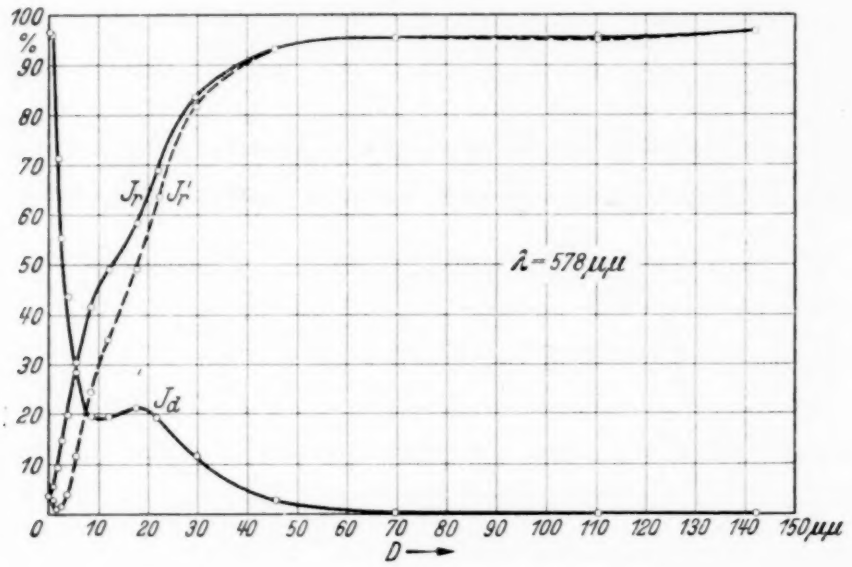



Fig. 6.

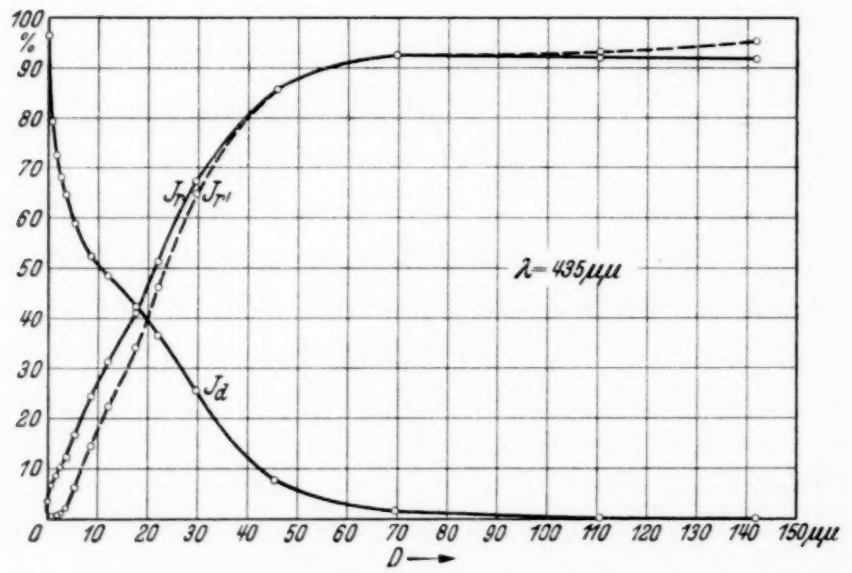



Fig. 7.

Es gibt sogar eine Reihe von Gründen, die direkt dazu raten, von diesem Verfahren abzusehen. Wie nämlich die Murmannsche Untersuchung, die sich auf den sichtbaren und ultraroten Spektralbereich beschränkt, zeigt, ändern sich die Konstanten $n$ und $k$ mit abnehmender Dicke der Silberschicht nicht allzu stark bis zu einer Dicke von etwa 15 mμ. Von hier ab steigt mit noch weiter abnehmender Dicke $n$ stark an, während $k$ schwach absinkt; und Murmann gibt die Werte bis etwa 8 mμ im sichtbaren bzw.

12 mμ im Ultrarot, dann brechen seine $n$- und $k$-Werte ab. Das hat seinen Grund darin, daß von hier ab die Kurvenscharen sich unter so flachem Winkel schneiden, daß aus ihnen infolge der Meßfehlerbreite der beobachteten

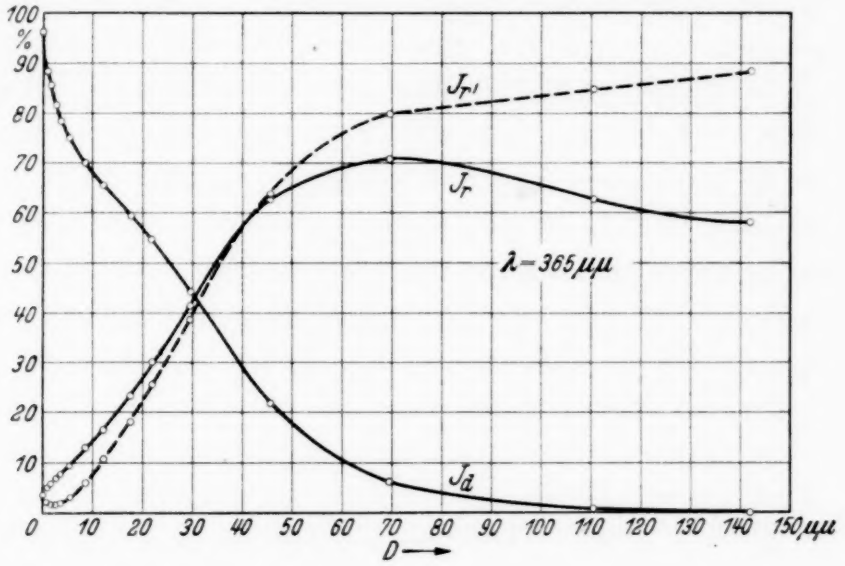



Fig. 8.

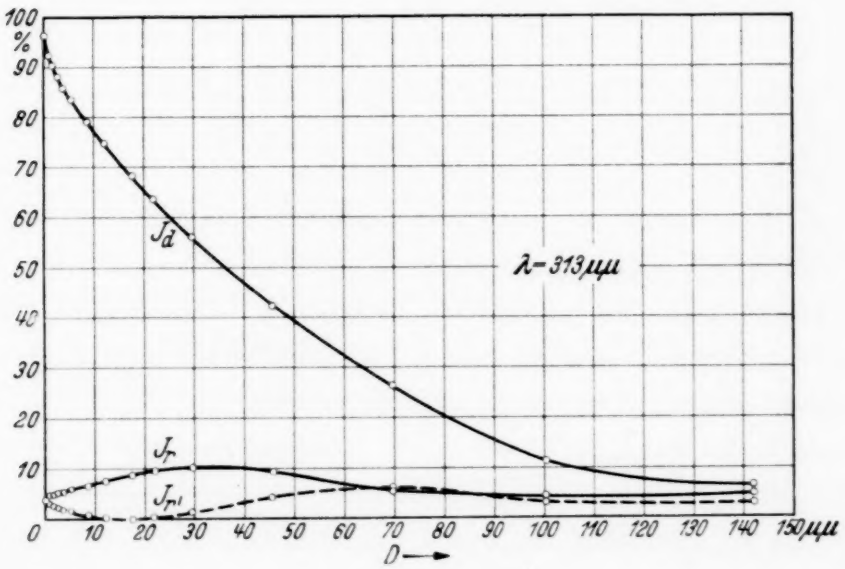



Fig. 9.

Werte kein sicherer Wert für $n$ und $k$ angegeben werden kann. Es zeigt sich aber, daß für diejenigen Wertepaare, die man wählen könnte, das Produkt $n \cdot k$ recht konstant ist und daher nur $n \cdot k$ ermittelt werden kann. Diese Tatsache und der innere Grund dafür ist sehr ausführlich von Wolter[1]) untersucht worden in einer Arbeit, auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll. Weitere Gründe, warum es sich nicht lohnt, das

[1]) H. Wolter, Staatsexamensarbeit Kiel 1934.

Murmannsche Kurvenverfahren anzuwenden, sind folgende: Die Drude-Murmannschen Gleichungen, die auf den Maxwellschen Gleichungen beruhen, setzen nämlich voraus, daß die Schichten homogen aufgebaut sind. Nun sind aber bei den wirklich hergestellten Schichten, die äußersten

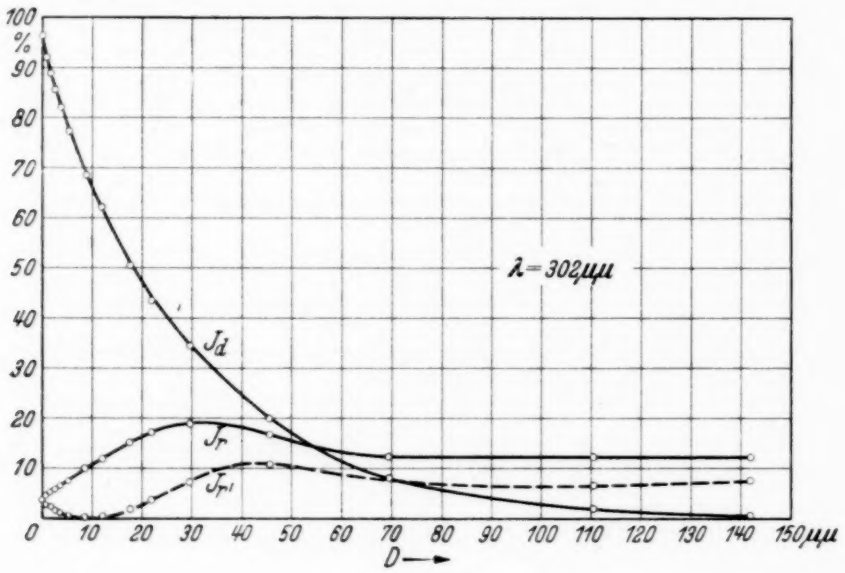



Fig. 10.

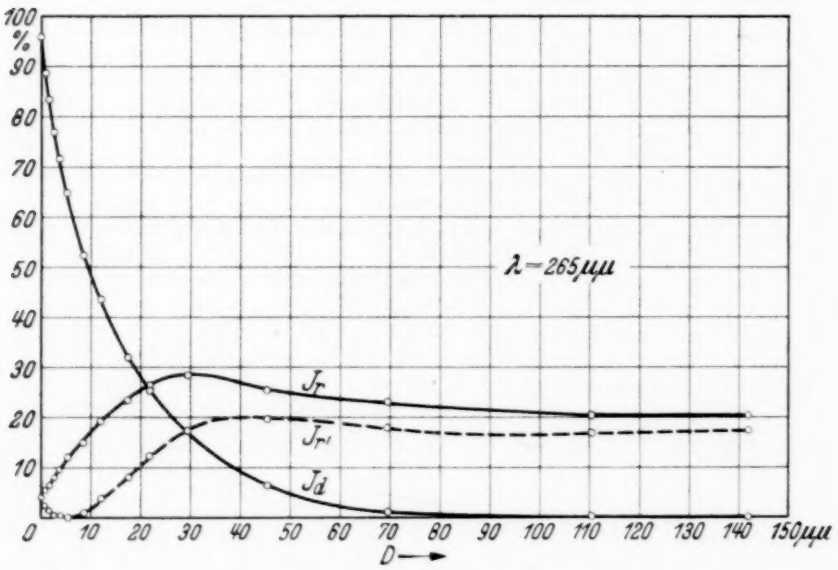



Fig. 11.

Oberflächenschichten, die eine, die an Quarz grenzt, die andere, die an Luft grenzt, sicher anders aufgebaut, wie die mittleren Partien. Der Aufbau der Schicht wird auch immer abhängig von der Herstellungsgeschichte der Schicht selbst sein. Die hier hergestellten und untersuchten Schichten wurden unter dem Mikroskop in Dunkelfeldbeleuchtung betrachtet. Be-

sonders die sehr dünnen Schichten sahen eigenartig granuliert aus, als wenn unzählige Beugungsscheibchen kleinster ultramikroskopischer Teilchen sich überdeckten, so daß man an einen kolloidalen Zustand des Silbers denken könnte, wie es auch z. B. Falkenhagen[1]) tut, der darauf seine bekannte Theorie aufbaut. Daß aber die strengen Gleichungen für $J_d$, $J_r$ und $J_{r'}$ jedenfalls in bestimmten Dickenbereichen nicht befriedigt werden können, ersieht man aus den beobachteten Kurvenscharen selbst (besonders Fig. 8). Es wurde schon darauf hingewiesen, daß besonders drastisch für $\lambda = 365\ \mathrm{m}\mu$ bei einer Dicke von etwa $40\ \mathrm{m}\mu$ die Kurven für $J_r$ und $J_{r'}$ sich schneiden und daß von $70\ \mathrm{m}\mu$ Dicke an die Werte für $J_r$ sogar wieder abnehmen. Dies Verhalten steht aber im Widerspruch mit den Murmannschen Gleichungen. Es scheint, als ob ein solches Verhalten nur erklärt werden kann, wenn man für die Reflexion nach der Luftseite und die nach der Quarzseite hin verschiedene, und zwar stark verschiedene Wertepaare für $n$ und $k$, ansetzen würde; jedenfalls ein Zeichen dafür, daß die beiden Grenzschichten unter sich schon ganz verschieden aufgebaut sind.

Was nun die Schichtdicke anbetrifft, die zur Ermittlung von $n$ und $k$ bekannt sein muß, so wird dieselbe meist aus Wägungen bestimmt, aber man wird wohl kaum die so aus der Masse pro Flächeneinheit unter Annahme der normalen Dichte des Silbers berechnete Dicke als „wirksame" Dicke ansetzen dürfen. Wenn das weiter unten aus Mangel an besserem dennoch geschehen wird, um unter Umgehung des strengen, weil zwecklosen Murmannschen Kurvenverfahrens Aussagen über die Konstanten des Silbers zu machen, so hängt das mit den Untersuchungen zusammen, die Wolter in der oben angeführten Arbeit über diesen Gegenstand gemacht hat.

Wolter entwickelt besonders für die dünnen Schichten Näherungsgleichungen. Er kommt dabei neben vielen anderen hier nicht erwähnten Dingen zu folgenden Resultaten:

Zwischen den Größen $J_d$, $J_r$ und $J_{r'}$ besteht in sehr guter Näherung, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegt und die praktisch für alle Schichtdicken gilt, die Beziehung:

$$J_r = \frac{1}{n_3}\left[n_3 \cdot J_{r'} + (n_3 - n_1)\cdot(1 - J_d)\right], \qquad \text{(a)}$$

$n_3$ ist der Brechungsindex vom Quarzglas; $n_1$ der der Luft. Die Gleichung bedeutet, daß die drei Größen $J_d$, $J_r$ und $J_{r'}$ nicht voneinander unabhängig sind (vielleicht mit Ausnahme der dickeren Schichten im Ultraviolett).

[1]) H. Falkenhagen, Handb. d. phys. Optik, herausgeg. v. E. Gehrcke, Bd. I, S. 795, 1927.

Es zeigt sich insbesondere, daß die Verschiedenheit von $J_r$ und $J_{r'}$ nicht so sehr eine Eigenschaft der Silberschicht wiederspiegelt, als vielmehr in der Hautsache nur von der Verschiedenheit der Brechungsindizes von Quarzglas und Luft herrührt. Es folgt hieraus, daß es nicht möglich ist, aus den drei Gleichungen für $J_d$, $J_r$ und $J_{r'}$ außer den Größen $n$ und $k$ auch noch eine dritte Größe, nämlich die Schichtdicke $D$, zu bestimmen. Diese muß vielmehr immer für sich auf direktem Weg gemessen werden.

Weiter findet Wolter, daß unterhalb einer gewissen Schichtdicke die Beziehung gilt:

$$J_r = \left(1 - \sqrt{\frac{n_1}{n_3} \cdot J_d}\right)^2 . \tag{b}$$

Prüft man diese Beziehung an den in den Fig. 5 bis 11 gegebenen Kurven, so findet man, daß sie etwa bis zu folgenden Schichtdicken Gültigkeit hat,

Tabelle 16.

| $\lambda$ | Gültig bis $D =$ | $\lambda$ | Gültig bis $D =$ | $\lambda$ | Gültig bis $D =$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1050 mμ | 15 mμ | 365 mμ | 3,5 mμ | 302 mμ | 9 mμ |
| 578 | 8 | 313 | 9 | 265 | 3,5 |
| 435 | 4 | | | | |

d. h. unterhalb dieser Schichtdicke sind $J_d$ und $J_r$ nicht mehr voneinander unabhängig. Hieraus folgt, daß es in diesem Gebiet der dünnsten Schichten selbst nach dem strengen Murmannschen Verfahren nicht mehr möglich ist, aus $J_r$ und $J_d$ die Werte von $n$ und $k$ getrennt zu ermitteln, sondern nur noch ihr Produkt $n \cdot k$, wie oben schon erwähnt worden ist. Das geht auch aus den Näherungsgleichungen von Wolter für dünne Schichten hervor, von denen die drei folgenden einen besonders großen Gültigkeitsbereich haben, sie lauten:

$$n \cdot k \cdot \gamma = \frac{n_1 \cdot n_3}{n_3 - n_1} \cdot \frac{J_r - J_{r'}}{J_d} , \tag{c}$$

$$n \cdot k \cdot \gamma = n_3 \cdot \frac{1 - J_d - J_r}{J_d} , \tag{d}$$

$$n \cdot k \cdot \gamma = n_1 \cdot \frac{1 - J_d - J_{r'}}{J_d} . \tag{e}$$

Hier ist $\gamma = 4\pi \frac{D}{\lambda}$, bedeutet also die Schichtdicke in Einheiten der Wellenlängen, multipliziert mit $4\pi$. In Gleichung (d) und (e) bedeutet $1 - J_d - J_r$ bzw. $1 - J_d - J_{r'}$ die in der Schicht absorbierte Energie, wenn das Licht

aus dem Medium $n_1$ (Luft) bzw. wenn es aus dem Medium $n_3$ (Quarzglas) einfällt. Alle drei Gleichungen geben also bei bekanntem $\gamma$ das Produkt $n \cdot k$. Daß man $n$ und $k$ für die dünnsten Schichten nicht getrennt erlangen kann, ist bereits mehrfach gesagt; es ist aber bisher auch für größere Dicken nicht gelungen, für die zweite charakteristische Kombination, nämlich $n^2 - k^2$, Näherungsgleichungen zu finden, um mit ihrer Kenntnis $n$ und $k$ trennen zu können.

Mit Hilfe der drei Gleichungen (c), (d) und (e) sind nun aus den in den Tabellen 1 bis 14 mitgeteilten Werten für $J_d$, $J_r$ und $J_{r'}$ die jeweils drei Werte für $n \cdot k$ berechnet. Ihr Mittelwert ist in Spalte 5 der Tabellen 1 bis 14 angegeben. Als Schichtdicke ist dabei, wie schon gesagt, immer der

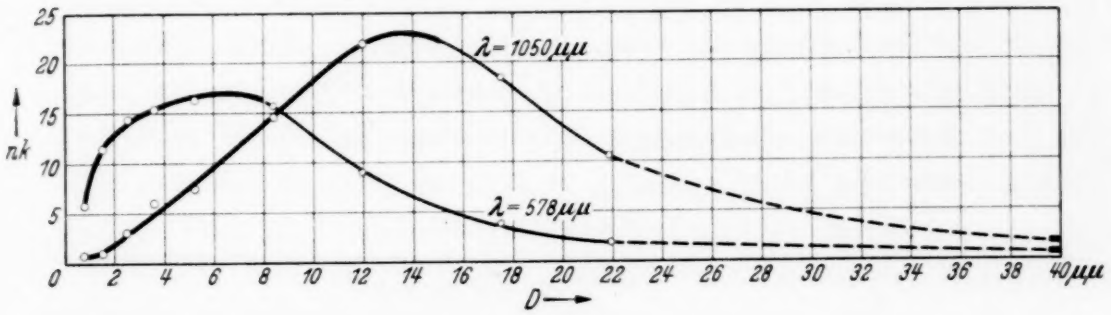



Fig. 12.

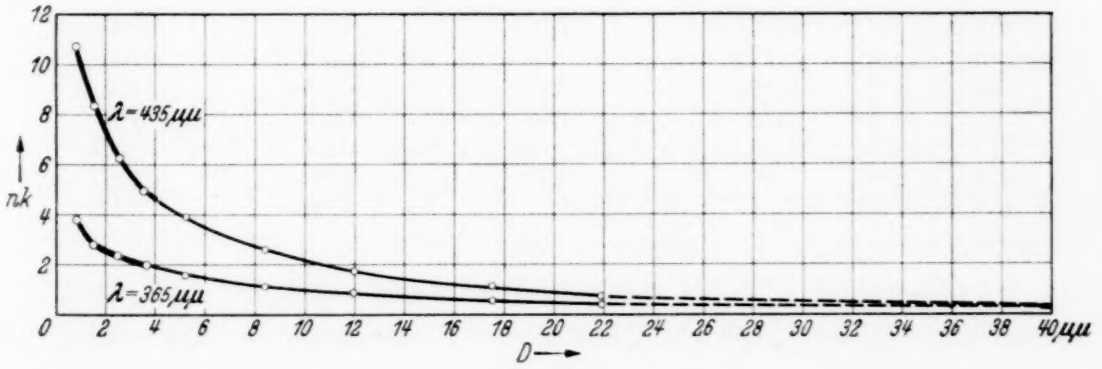



Fig. 13.

aus der Masse der Flächeneinheit mit der normalen Dichte des Silbers ermittelte Wert genommen worden. Bei dem einfachen Bau der Gleichungen sieht man sofort, daß, falls dieser etwa durch lockeren Aufbau der Schicht um $p\,\%$ geringer anzusetzen wäre, somit die Schichdicke $p\,\%$ größer würde, daß dadurch alle Werte $n \cdot k$ um $p\,\%$ kleiner werden.

Die $n \cdot k$-Werte sind in Fig. 12 für die Wellenlängen 1050 und 578 mμ, in Fig. 13 für die Wellenlängen 435 und 365 mμ und in Fig. 14 für die Wellenlängen 313, 302 und 265 mμ graphisch dargestellt.

Als Abszisse ist die Schichtdicke $D$ aufgetragen, als Ordinate (jeweils in verschiedenen Maßstäben) das Produkt $n \cdot k$. In dem Gebiet, wo $n$ und $k$ nicht getrennt angebbar sind, sind die Kurven besonders dick ausgezogen. Von 20 mμ ab sind sie, da hier $n \cdot k$-Werte nicht ermittelt sind, gestrichelt gezeichnet. Sie enden bei 40 mμ, wo die Werte für unendlich dicke Schichten

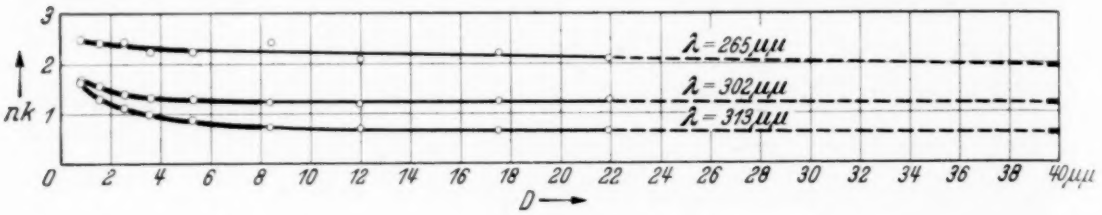



Fig. 14.

praktisch erreicht sind, in kurzen dicken Strichen; diese bedeuten für die betreffende Wellenlänge die Werte $n \cdot k$ für eine unendlich dicke Schicht; sie sind entnommen aus Angaben im Landolt-Börnstein und sind für die hier benutzten Wellenlängen interpoliert. Tabelle 17 gibt darüber nähere Auskunft.

Tabelle 17.

| $\lambda$ | Für ∞ dicke Schicht. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $n$ | $k$ | $n \cdot k$ | $J_r^{ber}$ |
| 1050 mμ | 0,25 | 7,0 | 1,75 | 98 % |
| 578 | 0,172 | 3,34 | 0,57 | 95 |
| 435 | 0,16 | 2,25 | 0,36 | 90 |
| 365 | 0,20 | 1,52 | 0,30 | 70 |
| 313 | 1,32 | 0,47 | 0,62 | 5,7 |
| 302 | 1,54 | 0,78 | 1,20 | 12,7 |
| 265 | 1,51 | 1,29 | 1,95 | 24,2 |

Hier bedeutet $J_r^{ber}$ das Reflexionsvermögen massiven Silbers an der Grenzfläche Silber—Luft in Prozent von $J$ berechnet aus der bekannten Näherungsformel für unendlich dicke Schichten mit den $n$- und $k$-Werten für massives Silber.

Die für die hier untersuchte dickste Schicht von 142 mμ gemessenen Werte für $J_r$ liegen teils etwas über teils unter den Werten für massives Silber; für die Wellenlänge 365 mμ ist $J_r = 58{,}5\,\%$ und $J_{r'} = 89{,}0\,\%$ gemessen worden, während für massives Silber $J_r^{ber} = 79\,\%$ ist. Die sehr hohe beobachtete Reflexion nach der Quarzseite zu und die geringe nach der Luftseite zu, ist, wie schon mehrfach erwähnt, nur durch verschiedenartigen Aufbau der Grenzschicht Silber—Quarz und Silber—Luft zu deuten. Die Fig. 12, 13 und 14 zeigen nun folgendes:

1. Für $\lambda = 1050\ \mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 578\ \mathrm{m}\mu$ hat $n \cdot k$ ein Maximum bei 13 bzw. 6 $\mathrm{m}\mu$ Schichtdicke, für die anderen Wellenlängen ist kein solches Maximum vorhanden.

2. Je mehr man nach Violett kommt, umso weniger ändert sich $n \cdot k$ mit der Schichtdicke, es werden also hier auch vermutlich $n$ und $k$, jedes für sich, sich wenig ändern.

3. Für alle Wellenlängen gehen die $n \cdot k$-Werte für Schichtdicken größer als 20 $\mathrm{m}\mu$ zwanglos in die für massives Silber über.

4. Das schon mehrfach erwähnte besonders merkwürdige Verhalten von $J_r$ und $J_{r'}$ für die Wellenlänge $\lambda = 365\ \mathrm{m}\mu$ im Gebiet für Schichtdicken größer als 40 $\mathrm{m}\mu$ kann sich hier natürlich nicht wiederspiegeln, da in diesem Gebiet keine $n \cdot k$-Werte ermittelt sind, und auch keine einheitlichen Werte ermittelt werden können.

Aus den Murmannschen Messungen folgt ferner, daß, wenn man von dickeren zu dünneren Schichten übergeht, der Anstieg von $n \cdot k$ in der Hauptsache herrührt von einem Anstieg des Brechungsindexes $n$, während der Absorptionskoeffizient $k$ bemerkenswert konstant bleibt und gleich dem für massives Silber ist. Unter der Annahme, daß dies im Ultraviolettgebiet, das Murmann nicht untersucht hat, ebenso ist, läßt sich nun folgende Schlußbemerkung machen:

In dem Gebiet, in dem $n$ und $k$ getrennt angebbar sind, sind unter der Annahme, daß $k$ konstant und gleich dem $k$-Wert für massives Silber ist, die Werte für den Brechungsindex $n$ ohne weiteres aus den Kurven in den Fig. 12 bis 14 zu entnehmen, indem man die hier gegebenen $n \cdot k$-Werte durch die $k$-Werte für massives Silber (siehe Tabelle 17) dividiert.

Somit sind jedenfalls in groben Zügen die Konstanten des Silbers, soweit es mit dem hier beschriebenen Verfahren möglich ist, von den dünnsten bis zu den dicksten Schichten ermittelt.

Zuletzt sei noch eine Bemerkung über die hier untersuchten Schichten gemacht, ob dieselben bei ihrer speziellen Herstellungsweise Einzelindividuen sind oder ob sie als typische Vertreter von Schichten gelten können, wie sie in großer Zahl immer wieder nach den verschiedensten Methoden hergestellt und beschrieben werden. Letzteres scheint nun im hohen Maße der Fall zu sein. Die Murmannschen Werte z. B., die sich auf Schichten beziehen, die im Hochvakuum durch Verdampfen hergestellt waren, zeigen jedenfalls einen sehr ähnlichen Verlauf mit den hier durch Kathodenzerstäubung hergestellten. Besonders bemerkenswert ist auch, daß die hier behandelten Schichten für gelbes Licht ($\lambda = 578\ \mathrm{m}\mu$) schon bei einer Schichtdicke von 40 $\mathrm{m}\mu$ ein Reflexionsvermögen von 90% haben, bei der sehr

hohen Durchlässigkeit von 5%; das Reflexionsvermögen steigt dann mit der Schichtdicke noch auf 97% an, d. h. zu einem höheren Wert, wie er an massivem Silber meist gefunden wird; sicher wohl ein Zeichen für die Reinheit der Schichten. Im Ultraroten ist schon bei 30 mμ Dicke das Reflexionsvermögen fast 94%, die Durchlässigkeit 3,3%; also erstaunlich hoch; das Reflexionsvermögen wächst weiter an bis über 97%.

Selbstverständlich ist es auch möglich, durch besonderes Herstellungsverfahren Schichten ganz anderer Eigenschaften zu bekommen. So zeigen z. B. Schichten, die mittels Kathodenzerstäubung bei sehr geringer Stromstärke, nämlich 7 mA, bei 650 Volt Spannungsdifferenz, also bei 4,5 Watt Leistung gemacht wurden, entsprechend ihrem Reflexionsvermögen eine außerordentlich geringe Durchlässigkeit; die Schichten sahen in der Durchsicht nicht blau sondern schmutzig rosa aus. Solche Schichten haben aber wenigstens vom praktischen Standpunkt, z. B. um sie zur Interferenzerzeugung zu benutzen, wenig Interesse, vielmehr wird man für diese Zwecke Schichten suchen und sie als gut bezeichnen, wenn sie bei gegebenen Reflexionsvermögen möglichst hohe Durchlässigkeit zeigen, wie das bei den hier behandelten Schichten der Fall ist.

*Hamburg*, Februar 1936. Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Institut für Sonnenphysik, Potsdam.)

# Über das elektrische Quadrupolmoment und das magnetische Moment von $^{63}_{29}$Cu und $^{65}_{29}$Cu.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1936.)

Das elektrische Quadrupolmoment von $^{63}_{29}$Cu und $^{65}_{29}$Cu wird zu $q \sim -0{,}1 \cdot 10^{-24}$ bestimmt. Das Isotop 63 hat ein etwas kleineres magnetisches Moment als 65, und zwar ist für $^{63}_{29}$Cu: $\mu = 2{,}5$, für $^{65}_{29}$Cu: $\mu = 2{,}6$.

In einer früheren Arbeit[1]) haben die Verfasser für das Quadrupolmoment der beiden Cu-Isotope den vorläufigen Wert $q \sim -0{,}3 \cdot 10^{-24}$ angegeben. Inzwischen haben wir die Hyperfeinstrukturen der beiden Cu I Linien $\lambda$ 5700 ($3\,d^9\,4\,s^2\ {}^2D_{3/2} - 3\,d^{10}\,4\,p\ {}^2P_{3/2}$) und $\lambda$ 5782 ($3\,d^9\,4\,s^2\ {}^2D_{3/2} - 3\,d^{10}\,4\,p\ {}^2P_{1/2}$), aus denen dieser Wert berechnet war, so genau wie möglich ausgemessen. Eine eingehende Untersuchung der Hyperfeinstrukturen von Cu I ist von Ritschl durchgeführt worden, der auch bereits das Kernmoment beider Isotope zu $^3/_2$ bestimmt hat[2]). Seine Einordnung der Hyperfeinstrukturen der beiden genannten Linien in Termschemata wird durch unsere Messungen bestätigt. Aus seiner Arbeit geht außerdem hervor, daß die beiden Linien die einzigen sind, die Aussicht auf eine Bestimmung von $q$ geben. Auch hier genügt die vorhandene Auflösung nicht, um alle Komponenten der Strukturbilder festlegen zu können. Immerhin ist es möglich, durch Kombination der Messungen beider Linien einen wahrscheinlichen Wert für $q$ zu bestimmen. In den Fig. 1 und 2 sind unten die gemessenen Komponentenabstände angegeben. Die übrigen Komponenten des Strukturbildes sind so diffus, daß sie nicht genau gemessen werden können; sie sind deshalb im beobachteten Bild fortgelassen. Aus den Messungen folgt, daß der beiden Linien gemeinsame untere Term $3\,d^9\,4\,s^2\,{}^2D_{3/2}$ eine Abweichung von der Intervallregel zeigt, die für beide Isotope etwa denselben Wert hat. Da in der unmittelbaren Umgebung dieses Termes keine

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 430, 1936; siehe auch H. Schüler, Vortrag auf der Deutschen Physikertagung September 1935, Phys. ZS. **36**, 812, 1935. — [2]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932.

weiteren Terme liegen, muß die Abweichung von einem Quadrupolmoment der Cu-Kerne herrühren. Seine Hyperfeinstrukturenergien können deshalb durch

$$E = a_0 + \frac{a}{2} C + b\,C\,(C+1)$$

mit $C = f\,(f+1) - i\,(i+1) - j\,(j+1)$ dargestellt werden[1]).

Wenn man nun die Messungen an beiden Linien zusammenfaßt und annimmt, daß $3\,d^{10}\,4\,p\,{}^2P_{3/2}$ keine merkliche Abweichung von der Intervallregel zeigt[2]), erhält man für die Konstanten der drei Terme folgende Werte:

| Term | $b$ | $a$ | Term | $b$ | $a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ${}^2D_{3/2}$ ${}^{63}_{29}$Cu | 0,1 | 61,2 | ${}^2P_{1/2}$ ${}^{65}_{29}$Cu | | 14,5 |
| ${}^{65}_{29}$Cu | 0,1 | 64,2 | ${}^2P_{3/2}$ ${}^{63}_{29}$Cu | | 4,8 |
| ${}^2P_{1/2}$ ${}^{63}_{29}$Cu | | 14,0 | ${}^{65}_{29}$Cu | | 5,0 |

In den Fig. 1 und 2 oben sind die mit diesen Werten berechneten Linienstrukturen gezeichnet. Die Länge der Komponenten entspricht der

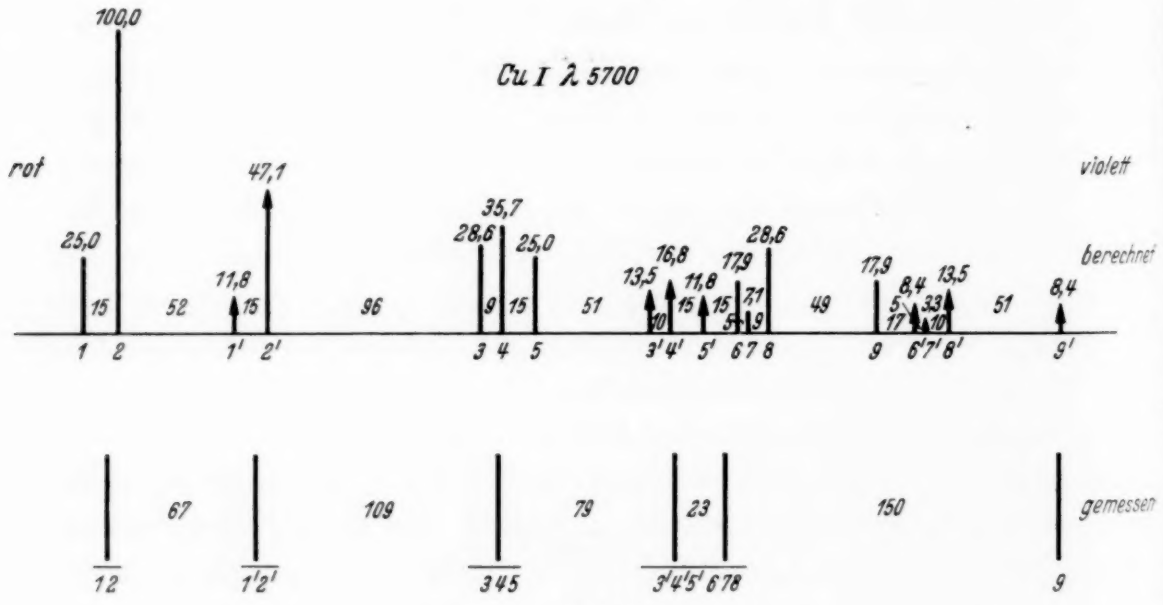



Fig. 1.

Intensität, die außerdem noch als Zahl hinzugesetzt ist. Die Komponenten des schwächeren Isotops ${}^{65}_{29}$Cu sind mit einem Pfeil versehen und ihre Nummern mit einem Strich.

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 239, 1935. — [2]) Die Konstante $b$ für ${}^2P_{3/2}$ errechnet sich nämlich zu etwa $^1/_7$ der von ${}^2D_{3/2}$.

Nun ist[1]):

$$q = -\frac{b\,h\,c \cdot 8\,i\,(2\,i-1)\,j\,(2\,j-1)\cdot 10^{-3}}{3\,e^2\,\overline{r^{-3}\,(3\cos^2 d-1)}}.$$

Für einen Term $d\,^2D_{3/2}$ ist $\overline{(3\cos^2 d-1)} = -2/5$. Für unseren Term, der ein $d$-„Loch" enthält, ist also $\overline{(3\cos^2 d-1)} = 2/5$. Wenn wir wie üblich $\overline{r^{-3}}$ durch die Spinbahnwechselwirkungsenergie $\tilde{a}$ ausdrücken, kommt:

$$q = -\frac{b\cdot Z^*\cdot \hat{\lambda}_2}{\tilde{a}\cdot R'}\cdot 15\,i\,(2\,i-1)\cdot 0{,}986\cdot 10^{-24}.$$

Die relativistischen Korrekturen $\hat{\lambda}_2$ und $R'$ sind infolge der geringen Kernladungszahl so klein, daß wir sie vernachlässigen können. $Z^*$ ist von Fermi

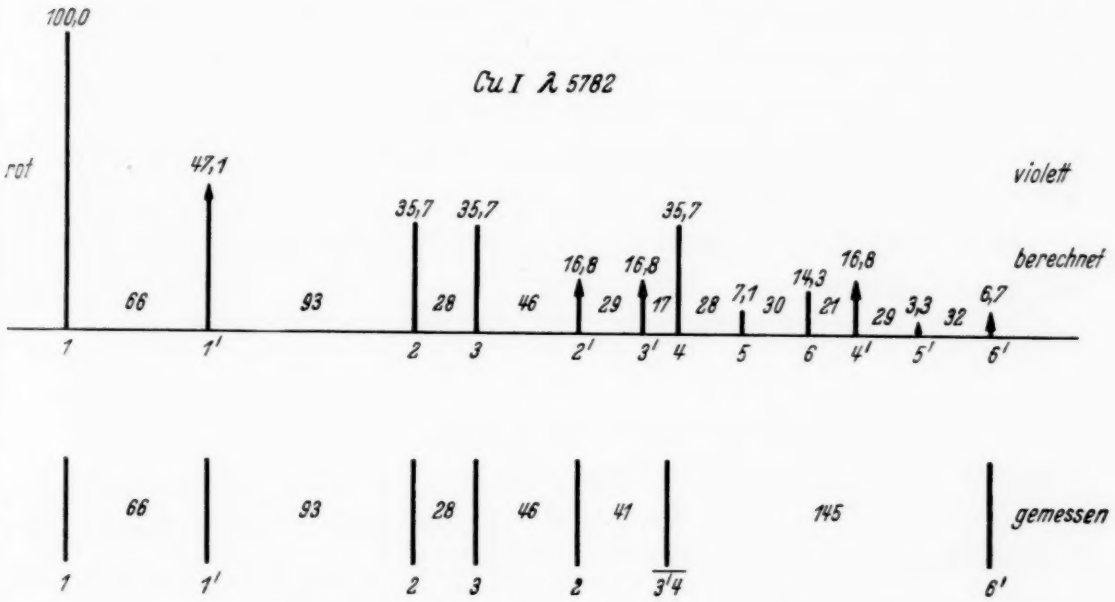



Fig. 2.

und Segrè für den betrachteten Term zu 19,6 berechnet worden[2]). Nach Einsetzen aller Werte ergibt sich $q = -0{,}1\cdot 10^{-24}$. Die Bestimmung der Konstante $b$ aus den Linienstrukturen ist dadurch sehr erschwert, daß diese nur teilweise aufgelöst sind (siehe Fig. 1 und 2). Wir möchten deshalb den Wert

$$\underline{q = -0{,}1\cdot 10^{-24} \pm 0{,}1\cdot 10^{-24}}$$

angeben, wobei jedoch hinzuzufügen ist, daß der Wert Null für das Quadrupolmoment sehr unwahrscheinlich ist, da alle Messungen stets einen negativen Wert (d. h. eine abgeplattete Ladungsverteilung) ergeben haben.

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, Das elektrische Quadrupolmoment des $^{209}_{83}$Bi-Kerns. ZS. f. Phys., **99**, 717, 1936. — [2]) E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933.

Wir möchten weiter kurz auf die magnetischen Momente eingehen. Aus den in der Tabelle angegebenen Aufspaltungsfaktoren ist zunächst zu ersehen, daß $^{65}_{29}$Cu ein etwas größeres magnetisches Moment hat als $^{63}_{29}$Cu. Das von Fermi und Segrè (l. c.) aus den Messungen von Ritschl berechnete magnetische Moment ist das Mittel aus den magnetischen Momenten der beiden Isotope. Sie erhalten aus $^2S_{1/2}$ und $^2D_{3/2}$ hierfür gut übereinstimmende Werte (2,4 bzw. 2,5), während $^2D_{5/2}$ einen kleineren Wert (2,1) liefert. Sie vermuten, daß durch Anbringung der Relativitätskorrektionen die Übereinstimmung verbessert werden könnte. Diese Korrektur ist viel zu gering, jedoch ist nach unseren Messungen der von Ritschl angegebene Aufspaltungsfaktor des $^2D_{5/2}$-Terms (22) zu klein. Er hat ihn aus der Struktur von $\lambda$ 5105 entnommen unter der Voraussetzung, daß der obere Term dieser Linie ($^2P_{3/2}$) nicht aufspaltet. Da dessen Gesamtaufspaltung nach unseren Messungen jedoch etwa 30 beträgt, muß der Aufspaltungsfaktor von $^2D_{5/2}$ größer sein, und zwar erhalten wir aus den Messungen von Ritschl bei $\lambda$ 5105 $a = 26$. Hieraus ergibt sich $\mu = 2{,}5$ in guter Übereinstimmung mit den beiden anderen Werten[1]).

In der Tabelle sind die Werte aus unseren Messungen bei $^2D_{3/2}$ und die aus den Messungen von Ritschl bei $^2S_{1/2}$ und $^2D_{5/2}$ zusammengestellt:

| Term | $^{63}_{29}$Cu | $^{65}_{29}$Cu | Mittel |
|---|---|---|---|
| $^2D_{3/2}$ | 2,52 | 2,64 | 2,56 |
| $^2D_{5/2}$ | | | 2,5 |
| $^2S_{1/2}$ | | | 2,44 |

Als beste Werte möchten wir angeben:

$^{63}_{29}$Cu: $\mu = 2{,}5$; $^{65}_{29}$Cu: $\mu = 2{,}6$.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die aus verschiedenen Termen berechneten magnetischen Momente gut übereinstimmen, wenn man darauf achtet, nur ungestörte Terme heranzuziehen.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

[1]) Die beiden $^2P$-Terme sind, wie Fermi und Segrè bereits angegeben haben, durch die höher liegende Konfiguration $3\,d^9\,4\,s\,4\,p$ gestört. Der Aufspaltungsfaktor von $^2P_{1/2}$ ist dadurch um etwa 3 Einheiten verkleinert, der von $^2P_{3/2}$ um etwa 2 Einheiten vergrößert worden. Da die störenden Terme große Aufspaltungsfaktoren haben ($\sim$ 70), ist die Zumischung ihrer Eigenfunktionen gering und der große Einfluß auf die aus den $^2P$-Termen berechneten Momente entsteht, weil die $^2P$-Terme an und für sich sehr kleine Aufspaltungsfaktoren haben. Aus dieser Überlegung können wir außerdem schließen, daß die Konstante $b$ des $^2P_{3/2}$-Terms auch bei Berücksichtigung der störenden Terme klein bleibt (vgl. Anm. 1 auf S. 114).

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

# Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. I.

Von **F. Borgnis** in München.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Februar 1936.)

Die unipolare Stromleitung in einem dielektrischen Medium wird unter strenger Berücksichtigung der Diffusion untersucht, unter der Voraussetzung, daß die Elektrizitätsträger aus den Elektroden stammen. Qualitative Betrachtungen über die Form der Lösung. Untersuchung und Begründung der verwandten Grenzbedingungen. Verlauf der Strom-Spannungscharakteristik. Zusammenhang zwischen Ausgangsgleichungen und Boltzmannschem Prinzip. Integration des Falles äußerer Stromlosigkeit für ebene Anordnung. Zahlenmäßige Verhältnisse bei symmetrischer Anordnung. Unsymmetrische Anordnung. 1. Näherung für kleine Ströme.

## *I. Allgemeine Betrachtungen.*

*§ 1. Einleitung.* Es wird im folgenden die Stromleitung in einem Medium untersucht, für den Fall, daß die Elektrizitätsträger (El. Tr.) von den Elektroden geliefert werden und sich innerhalb des Mediums nach den Gesetzen der Konvektion und Diffusion bewegen. Die Absicht ist, die Ergebnisse auf den Fall der Stromleitung durch Gase und dielektrische Flüssigkeiten anzuwenden.

Die Ergebnisse der in neuerer Zeit vorgenommenen Untersuchungen der Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten legen die Vermutung nahe, daß man hier nicht allein mit der bei Gasen üblichen Vorstellung einer durch äußere Strahlung hervorgerufenen Volumenionisation auskommt. Die beobachteten Erscheinungen weisen auf einen wesentlichen Oberflächeneffekt an der Grenzfläche Metall—Flüssigkeit hin; es scheint die Annahme einer Stromlieferung der Elektroden in die Flüssigkeit gerechtfertigt. Man kann sich diese Vorstellung entweder auf Grund der Nernstschen Theorie der Lösungstension oder eines der thermischen Emission gleichwertigen Vorganges veranschaulichen; letztere etwa ausgelöst infolge einer Herabsetzung der effektiven Austrittsarbeit durch die Anwesenheit der Flüssigkeit an der Metalloberfläche[1]).

Es soll das Verhalten einer solchen dielektrischen Flüssigkeit unter der Voraussetzung untersucht werden, daß der an den Elektroden ausgelöste Strom bei vorgegebenem Elektrodenmaterial und Temperatur festliegt, d. h. unabhängig von gerade an den Elektroden herrschenden weiteren Verhältnissen (etwa elektrischem Feld oder Ladungen) ist.

[1]) A. Nikuradse. Zusammenfassender Bericht Phys. ZS. **33**. 558ff., 1932.

Bei Gasen sollen die Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Stromleitung durch lichtelektrisch bzw. thermisch an den Elektroden ausgelöste Träger unter strenger Berücksichtigung der Diffusion diskutiert werden.

Voraussetzung in allen Fällen ist, daß sich im Medium immer nur Träger *eines* Vorzeichens befinden; irgendwelche Volumenionisation oder elektrolytische Dissoziation sind auszuschließen, zum mindesten sei die durch solche Effekte hervorgerufene Trägerbildung vernachlässigbar klein im Vergleich zu den durch den ausgelösten Oberflächenstrom hervorgerufenen Erscheinungen.

*§ 2. Problemstellung.* Das Medium $M$ befindet sich zwischen den Elektroden $A$ und $K$, die Dielektrizitätskonstante sei $\Delta$. Die Elektroden $A$ bzw. $K$ schicken einen vorgegebenen, zeitlich unveränderlichen Strom $i_a$ bzw. $i_k$ von El. Tr. eines Vorzeichens in das Medium (Fig. 1). Die Bewegung der El. Tr. im Medium wird einmal durch Diffusion, zum anderen durch die dort herrschende elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ bewirkt; letztere wird durch die Raumladung der Träger sowie durch eine an die Elektroden angelegte äußere Spannung $U$ erzeugt. Untersucht wird der Verlauf der el. Feldstärke $\mathfrak{E}$, der Ladungsdichte $n$, des Potentials $q$ sowie der Zusammenhang zwischen Spannung $U$ und äußerem Strom $i$.

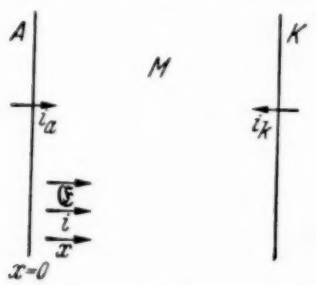


Fig. 1.

Die im Medium vorhandenen Träger bilden den äußeren Strom $i$ durch Konvektion und Diffusion; im nicht stationären Falle addiert sich dazu noch der Verschiebungsstrom.

Der äußere Strom wird

$$i = i_{\text{Konvektion}} + i_{\text{Diffusion}} + i_{\text{Verschiebung}}. \tag{1}$$

Infolge der Quellenfreiheit besitzt dieser Strom in jedem zu den Elektroden parallelen Querschnitt den nämlichen Wert. Wir beziehen uns im folgenden auf den Strom $i$ pro Flächeneinheit. Die Ergebnisse sind im allgemeinen Falle noch mit der Elektrodenoberfläche $F$ zu multiplizieren.

Die Träger stehen im Temperaturgleichgewicht mit den Molekülen des Mediums; ihre Bewegung unter dem Einfluß eines el. Feldes wird den Gesetzen der Beweglichkeit folgen. Wir setzen:

$$i_{\text{Konvektion}} = n \cdot v \quad \text{und} \quad v = l \cdot \mathfrak{E}. \tag{2}$$

$n$ ist die immer positiv gerechnete Ladungsdichte in Coulomb/cm$^3$ (bei negativen Trägern also mit $-n$ eingeführt), $v$ die Geschwindigkeit der Träger, $l$ ihre „Beweglichkeit" in $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt.}}{\text{cm}}$.

Den Diffusionsstrom setzen wir in der üblichen Weise

$$i_{\text{Diffusion}} = -D \cdot \operatorname{grad} n, \tag{3}$$

den Verschiebungsstrom

$$i_{\text{Verschiebung}} = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \Delta \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \tag{4}$$

also mit (1)

$$i = n \cdot v - D \operatorname{grad} n + \Delta \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \quad v = l \cdot \mathfrak{E}. \tag{5}$$

$D$ ist die Diffusionskonstante in $\text{cm}^2/\text{sec}$. Den Zusammenhang zwischen Raumladung und el. Feldstärke liefert

$$\operatorname{div} \vartheta = \Delta \operatorname{div} \mathfrak{E} = n. \tag{6}$$

Unsere Aufgabe wird es sein, diese Ausgangsgleichungen für den stationären Fall zu integrieren und die physikalischen Folgerungen daraus zu ziehen.

*§ 3. Allgemeine Betrachtungen und Grenzbedingungen.* Unter Zugrundelegung unserer Ausgangsgleichungen wollen wir zunächst einige allgemeine Aussagen über die Art der Lösung machen, soweit sie sich vorerst ohne Integration der Differentialgleichungen ersehen lassen. Wir beschränken uns auf das ebene Problem und betrachten eine Strömung positiver Träger. Für den stationären Fall folgt aus (5) und (6)

$$i = n\, l\, \mathfrak{E} - D \operatorname{grad} \cdot n,$$
$$n = \Delta \operatorname{div} \mathfrak{E}.$$

Wir legen unser Koordinatensytem wie in Fig. 1 angegeben und zählen $x$, $\mathfrak{E}$ und $i$ positiv von links nach rechts. Es folgt

$$i = n \cdot l \cdot \mathfrak{E} - D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}, \tag{7}$$

$$n = \Delta \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x}, \tag{8}$$

hieraus

$$i = \Delta\, l\, \mathfrak{E} \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} - D\, \Delta \frac{\mathrm{d}^2 \mathfrak{E}}{\mathrm{d}x^2}. \tag{9}$$

Da wir voraussetzen, daß sich nur Träger *eines* Vorzeichens (positive) im Medium befinden, ist überall

$$n \geqq 0 \quad \text{und nach (8)} \quad \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} \geqq 0, \tag{10}$$

d. h. $\mathfrak{E}$ monoton wachsend.

Aus (7) $i = n\, l\, \mathfrak{E} - D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$ folgt für die Stelle $\mathfrak{E} = 0$

$$i = -D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x},$$

für die Stelle $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = 0$ $\qquad i = n\, l\, \mathfrak{E},$

d. h. an diesen Stellen übernimmt die Diffusion bzw. Konvektion allein den Stromtransport. Für $i > 0$ z. B. ergibt sich ein Bild nach Fig. 2.

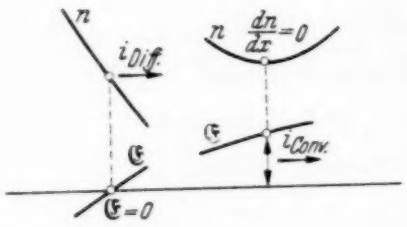



Fig. 2.

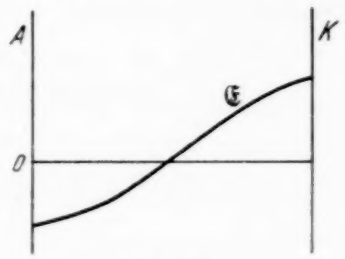



Fig. 3.

Gehen wir aus von dem Fall, daß die Elektroden die Spannung $U = 0$ gegeneinander aufweisen:

$$U = \int_A^K \mathfrak{E}\, \mathrm{d}x = 0.$$

Da $\mathfrak{E}$ eine monoton wachsende Funktion ist, folgt notwendig ein Verlauf entsprechend Fig. 3. (Die Krümmung kann noch beliebig angenommen werden.) Leiten wir $\mathfrak{E}$ aus einem Potential $\varphi$ ab mittels

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}, \quad \text{so ist} \quad U = \int_A^K \mathfrak{E}\, \mathrm{d}x = \varphi_K - \varphi_A = 0$$

und

$$\varphi_A = \varphi_K.$$

An der Stelle $\mathfrak{E} = 0$ ist $\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = 0$ und nach (10)

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} > 0,$$

d. h. an der Nullstelle von $\mathfrak{E}$ liegt das Potentialminimum.

Welchen Verlauf nimmt nun die Ladungsdichte $n$? Wir setzen voraus:

$$\text{für} \quad x = 0: \quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} < 0,$$

$$\text{für} \quad x = d: \quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} > 0,$$

eine Forderung, welche sich unten aus den Grenzbedingungen heraus begründen wird.

Aus (7) folgt durch Differentiation nach $x$:

$$D\frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}x^2} = l\left(n\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \mathfrak{E}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)$$

und mit (8)

$$D\frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}x^2} = l\left(\frac{n^2}{\Delta} + \mathfrak{E}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right). \tag{11}$$

Wir wissen, daß für $x = 0$ $\mathfrak{E} < 0$ ist (Fig. 3); aus (11) folgt hier eine positive Krümmung $d^2n/dx^2$, aus Gründen der Stetigkeit wird sie positiv bleiben, solange $\mathfrak{E}$ und $dn/dx$ gleiches (negatives) Vorzeichen behalten. Auf Grund unserer früheren Überlegungen wird Fig. 4 verständlich.

Für $x = d$ ist $\mathfrak{E} > 0$, $dn/dx > 0$; d. h. die Krümmung bleibt ebenfalls positiv, solange $\mathfrak{E}$ und $dn/dx$ gleiches (positives) Vorzeichen besitzen. Es folgt somit die Fig. 5.

Durch Zusammensetzen der Fig. 4 und 5 folgt Fig. 6. Noch zu beweisen bleibt, daß in dem schraffierten Gebiet $n$ einen wie in Fig. 9 ergänzten

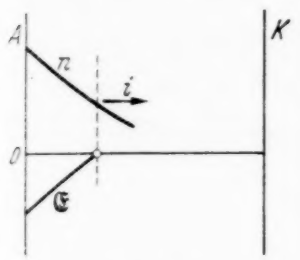



Fig. 4.

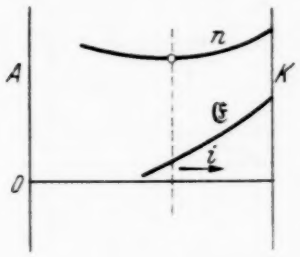



Fig. 5.

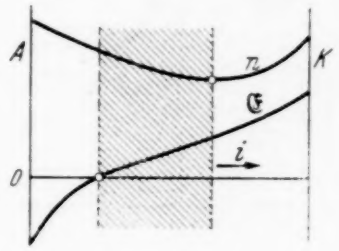



Fig. 6.

„glatten" Verlauf nimmt (Schwankungen der Krümmung selbst können in diesem Gebiete noch auftreten, was wir jedoch nicht weiter verfolgen wollen), da wir in diesem Gebiet, wo $\mathfrak{E}$ und $dn/dx$ verschiedene Vorzeichen haben, über $d^2n/dx^2$ keine solche Aussagen machen können.

Wir zeigen, daß hier $n$ keinen periodischen Verlauf nehmen kann. Fig. 7 stelle einen solchen Verlauf im Zwischengebiet dar. $\mathfrak{E}$ nimmt monoton zu, der Strom $i$ ist in jedem Querschnitt konstant. An den Stellen $n_0$, $n_1$, $n_2$ ist $dn/dx = 0$ und damit $i = n\,l\,\mathfrak{E}$.

Zwischen zwei Minima liegt mindestens ein Maximum ($n_1$). Es ist sowohl $n_1 > n_0$ als $\mathfrak{E}_1 > \mathfrak{E}_0$, d. h. $i_1$ wäre größer als $i_0$, was sich zufolge der Quellenfreiheit von $i$ verbietet.

Der Verlauf von $n$ bei der Spannung $U = 0$ wird also der Fig. 8 entsprechen. $dn/dx$ ist zufolge (8) prop. $d^2\mathfrak{E}/dx^2$; die Krümmung von $\mathfrak{E}$ ist zunächst negativ, nimmt den Wert 0 an der Stelle des Minimums von $n$ an, um dann weiter positiv zu werden. Fig. 8 gibt für $i > 0$ den charakteristischen Verlauf von $\mathfrak{E}$ und $n$. Man überlegt sich leicht, daß analoge Betrachtungen für den Fall $i \leqq 0$ gelten.

Wie ändert sich das Bild, wenn wir jetzt die Spannung $U$ wachsen lassen? ($U = \int_A^K \mathfrak{E}\,dx > 0$). Die Kurve der Feldstärke wird sich stetig heben. Wir nehmen an, daß mit steigender Spannung auch der Strom zunimmt. Das Potentialminimum ($\mathfrak{E} = 0$) verschiebt sich nach links (zu Stellen steileren $dn/dx$). Allmählich wird der Zustand erreicht, daß das Potentialminimum

bis zur Elektrode $A$ vorgedrungen ist. In diesem Augenblick ist $\mathfrak{E}$ überall positiv. Steigern wir die Spannung weiter, ist kein absolutes Potentialminimum mehr vorhanden. Fig. 9 gibt für $i > 0$ ein Bild ($U_3 > U_2 > U_1 > U_0 = 0$). Für sehr große Spannungen werden die Dichten $n$ außerordentlich klein werden müssen (infolge der Beschränkung des Stromes) und $\mathfrak{E}$ wird sich einer homogenen Verteilung annähern.

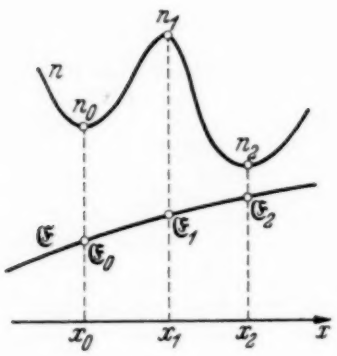



Fig. 7.

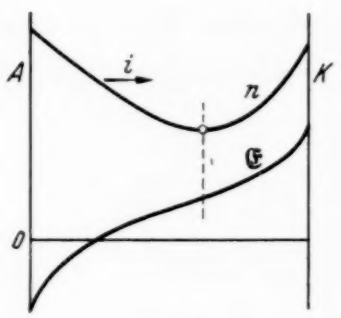



Fig. 8.

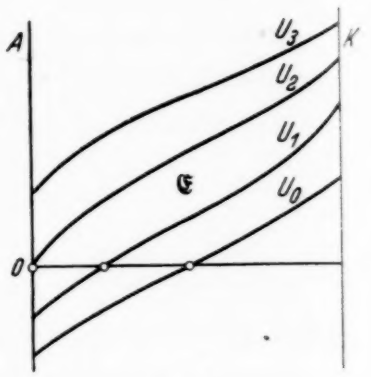



Fig. 9.

Betrachten wir nun die Verhältnisse an der Grenzfläche Metall-Medium. Wir forderten hier als Grenzbedingung, daß die Elektroden einen zeitlich konstanten Strom ($i_a$ bzw. $i_k$) in die Flüssigkeit hineinsenden. Setzen wir voraus, daß die Form unserer Ausgangsgleichung (7)

$$i = n v - D \operatorname{grad} n = i_{\text{Conv.}} + i_{\text{Diff.}}$$

und ihre Interpretation als Zusammensetzung des resultierenden Stromes $i$ an jeder Stelle aus den beiden Anteilen: Konvektions- und Diffusionsstrom bis unmittelbar an die Grenzfläche Gültigkeit besitzt. Auf Grund unserer Überlegungen treten bei der Spannung $U = 0$ an den Elektroden Gegenfelder auf. Wir betrachten die Elektrode $A$. Die dort herrschende negative Feldstärke $\mathfrak{E}_A$ erzeugt einen Konvektionsstrom $n \cdot v$, welcher die Träger prinzipiell nach der Elektrode hin transportiert. Unmittelbar an den Elektroden fordern wir jedoch, daß ein Strom $i_a$ von den Elektroden weg in das Medium hinein transportiert wird. Der Transport kann aus Stetigkeitsgründen hier also nur noch von der Diffusion übernommen werden. Es folgt hieraus, daß sich ein solches Konzentrationsgefälle einstellen muß, welches der Beziehung $-D \dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = i_a$ genügt. Aus (7) folgt damit für $x = 0$:

$$i = n v - D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = n v + i_a \qquad (n v < 0).$$

Der äußere Strom wird um den Betrag $n \cdot v$ kleiner als der Sättigungsstrom $i_a$.

Wird mit zunehmender Spannung die Kurve der Feldstärke gehoben, der Gegenstrom $n \cdot v$ vermindert, steigt der äußere Strom $i$ an. Im Augenblick, wo die Spannung $U$ so groß geworden ist, daß die Feldstärke an $A$ gerade den Wert 0 erreicht, wird $n \cdot v = 0$ und $i = i_a$; wir haben den Sättigungsstrom erreicht. Eine weitere Erhöhung der Spannung vermag den Strom nicht mehr zu ändern. $\mathfrak{E}$ und damit $n \cdot v$ wird von nun an an der Elektrode $A$ positiv, Konvektion und Diffusion teilen sich in den Abtransport der Träger. Der Zusammenhang zwischen $U$ und $i$ wird der Fig. 10 entsprechen. Für die Elektrode $K$ folgen bei Emission eines Stromes $i_k$ die gleichen Überlegungen vice versa. Wir werden deshalb folgende Grenzbedingungen fordern:

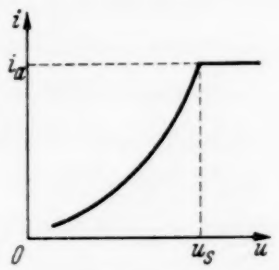


Fig. 10.

1. $\underline{i < i_a}$ $(> 0)$

$$\underline{x = 0} \qquad i_a = -D\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)_0 \quad \text{oder} \quad i = (nv)_0 + i_a, \tag{12}$$

$$\underline{x = d} \qquad i_k = \quad D\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)_d \quad \text{oder} \quad i = (nv)_d - i_k; \tag{13}$$

2. $\underline{i = i_a}$ (Sättigungsgebiet)

$$i = \text{const} = i_a;\ U \text{ bzw. } \mathfrak{E}_A \text{ vorgegeben.} \tag{14}$$

Ist die Sättigung erreicht, fordern wir $i = i_a$, als zweite Bedingung können wir etwa $U$ oder $\mathfrak{E}_A$ vorgeben.

Eine genauere Betrachtung dieser Grenzbedingungen zeigt uns jedoch, daß denselben eine uneingeschränkte Gültigkeit nicht zukommt. Betrachten wir den Fall, daß der äußere Strom $i = 0$ ist. Wir berechnen hier den stationären Zustand einer Raumladungsverteilung von El.Tr., welche sich zwischen zwei isolierten Elektroden befindet. Da $i = 0$ ist, ist an jeder Stelle des Mediums ein ungerichteter, durch die Temperaturbewegung hervorgerufener Strom der Größe $nc/\sqrt{6\pi}$ (im Fall Maxwellscher Verteilung) vorhanden ($c$ mittlere Temperaturgeschwindigkeit). Durch jede gedachte Fläche tritt dieser Strom nach beiden Seiten gleichmäßig hindurch. Denken wir uns die begrenzende Elektrode $A$ als eine solche Fläche, an der die Dichte $n$ herrscht, so tritt auch hier in der Zeiteinheit dieser Strom ein und aus. Da wir verlangten, daß gerade der Strom $i_a$ an der Elektrode austritt, würden wir auf Grund dieser Betrachtung, bei der von einer Vorstellung von Diffusion oder Konvektion ganz abgesehen wurde, verlangen, daß die Dichte $n$ einen solchen Wert besitzt, daß der mit ihr verknüpfte ungerichtete Strom gerade gleich $i_a$ wird.

Wir schreiben also im Gegensatz zu (12) und (13) statt dem Dichtegradienten die Dichte $n$ selbst in geeigneter Weise vor. Und in der Tat verlangt auch jegliche Statistik im thermodynamischen Gleichgewichtszustande die Vorgabe einer Grenzdichte in diesem Falle ($i = 0$), welcher einer Maxwellschen Verteilung entspricht (vgl. auch § 5).

Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Sättigung. Hat das Feld $\mathfrak{E}_A$ an der Elektrode den Wert 0 angenommen, spielt die Ladung der austretenden Träger an der Elektrode keine Rolle mehr. Es ist vielmehr gerade so, als ob neutrale Teilchen abgegeben würden. In diesem Falle stellt sich automatisch ein solches Konzentrationsgefälle $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ ein, welches in der Lage ist, den Gesetzen der Diffusion entsprechend, den gelieferten Strom $i_a$ weiter zu transportieren. Um ein kleines weiter werden sie dann auch von dem positiven Feld $\mathfrak{E}$ erfaßt, Diffusion und Konvektion übernehmen gemeinsam die Weiterleitung. Hier sind unsere Bedingungen (12) und (13) streng richtig.

Die beiden Zustände $i = 0$ und $i = i_a$ stellen zwei Extremfälle dar, zwischen denen ein allmählicher Übergang von der Forderung: $n$ vorgegeben zu grad $n$ vorgegeben, stattfindet. Die Diskrepanz im Falle $i = 0$ rührt daher, daß wir der Gleichung (7) eine solche Interpretation, wie dargelegt, in unmittelbarer Nähe der Elektroden nicht geben dürfen.

Wir haben jedoch Grund zur Annahme, daß innerhalb des Mediums, in genügender Entfernung von den Elektroden, unsere Ausgangsgleichungen und ihre Auslegung die Vorgänge richtig beschreiben werden, sind sie doch in vielen Untersuchungen bislang in dieser Form mit Erfolg angewandt worden. Beginnt ein Strom $i$ zu fließen, wird in der Nachbarschaft der Elektroden die statistische (Maxwellsche) Verteilung gestört werden; in einiger Entfernung — nachdem die Träger eine Anzahl freier Weglängen zurückgelegt haben werden — sorgen bei der von uns in Untersuchung gezogenen Größenordnung des Stromes $i$ die in übergroßer Anzahl vorhandenen neutralen Moleküle für eine Wiederherstellung des Gleichgewichts. Wir können annehmen, daß in einer dünnen Grenzschicht unmittelbar an den Elektroden unsere Ausgangsgleichungen eine andere Form besitzen werden: eine einfache Superposition von Konvektion und Diffusion mag nicht mehr zur richtigen Beschreibung genügen.

Wenn wir uns entschließen, im folgenden die Grenzbedingung (12) beizubehalten, so betrachten wir das Problem von folgendem Standpunkt: An den Elektroden wird sich eine dünne Grenzschicht — von der Größenordnung einiger freier Weglängen — befinden, in welcher besondere Betrachtungen und Gesetze gelten mögen, die sich in stetigem Übergang zu unseren Ausgangsgleichungen am Ende dieser Schicht, d. h. im Innern des

Mediums, entwickelt haben werden. Hier wird der Zustand unseren Forderungen der Gleichung (12) angepaßt sein. Da diese Schicht außerordentlich klein im Vergleich zu den von uns zu untersuchenden Abständen der Elektroden voneinander ist, sind wir uns dabei bewußt, daß wir einen kleinen Fehler begehen und unsere Ergebnisse für Fälle in der Nähe $i = 0$ einer Korrektur bedürfen, die durch das Verhalten innerhalb dieser Grenzschicht bedingt ist. Unsere Resultate werden in der Weise genauer, wie wir uns der Sättigung nähern, um im Sättigungsgebiet selbst volle Gültigkeit zu beanspruchen. Wir erlauben uns diese Vereinfachung, da die Fehler von geringer Ordnung und in keinem Verhältnis zum Aufwand an Komplikationen, die zu ihrer Beseitigung nötig wären, stehen und außerdem der wesentliche Teil der folgenden Untersuchungen hierdurch nicht berührt wird.

Wir begehen diesen Fehler nur im Falle eines thermodynamisch im Gleichgewichtszustand stehenden, nach außen abgeschlossenen System, wie es z. B. bei einer spontanen Emission von El. Tr. aus den Metallelektroden in das Medium für $i = 0$ vorliegt. Im Falle der lichtelektrischen Auslösung der Träger führen wir dem System von außen Energie zu; wir sind hier nicht an die Gesetze eines abgeschlossenen Systems gebunden.

Zur Strom-Spannungscharakteristik lassen sich noch einige allgemeine Bemerkungen machen.

Wir erwarten einen stetigen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung. Wir entnehmen daraus, daß z. B. die Tatsache $i = 0$ $U < 0$ die Tatsache $U = 0$ $i = 0$ nach sich zieht. Im Symmetriefall, d. h. wenn beide Elektroden den gleichen Sättigungsstrom aussenden ($i_a = i_k$) wird aus Symmetriegründen $U = 0$ und $i = 0$ zusammenfallen. Verhalten sich die Elektroden verschieden, so wird bei $i = 0$ $U \neq 0$ sein, bzw. bei $U = 0$ ein äußerer Strom auftreten.

Wir setzten voraus, daß keinerlei Prozesse chemischer Natur im Spiele sind. Betrachten wir den Fall zweier verschiedener Elektroden, dazwischen als Medium eine dielektrische Flüssigkeit. Stellen wir uns vor, daß die Elektroden die Träger in die Flüssigkeit liefern (entsprechend § 1), deren sekundliche Anzahl von der Art des Elektrodenmetalls abhängt. Bleiben die Elektroden voneinander isoliert ($i = 0$), so wird sich eine gewisse Spannung $U$ aus Gründen der Unsymmetrie einstellen, über deren Größe wir unmittelbar eine Aussage machen können. Schließen wir durch eine äußere Verbindung die beiden Elektroden kurz, so darf auf Grund des II. Hauptsatzes hierdurch das Fließen eines äußeren Stromes nicht hervorgerufen werden. Würde bei Kurzschluß ein äußerer Strom fließen, so könnte dieser seine Energie, die er im äußeren Stromkreis in Stromwärme $i^2 \cdot R$ umsetzt, lediglich dem System Elektrode-Flüssigkeit entziehen. Diese Energie kann bei Abwesenheit

chemischer Reaktionen nur auf Kosten einer Abkühlung des Systems Elektrode-Flüssigkeit geliefert werden. Es träte der Fall einer Abkühlung eines Wärmereservoirs einerseits und der Erwärmung eines andern Körpers ein, ohne daß irgendwelche Veränderungen sonstiger Natur zurückbleiben. Dies widerspricht dem II. Hauptsatz und wir gewinnen folgende Erkenntnis:

„Zeigt ein System der betrachteten Art bei Kurzschluß einen dauernden äußeren Strom, so läßt sich hieraus auf chemische (elektrolytische) Vorgänge schließen."

Damit ein Strom gemäß unserer obigen Betrachtung nicht fließen kann, muß also bei Kurzschluß an den Elektroden die Spannung $U_0$ der offenen Anordnung erhalten bleiben. Dies ist in der Tat möglich, wenn wir uns erinnern, daß wir zwei Elektroden verschiedenen Materials hierbei zur Verbindung bringen müssen. Dabei entsteht an der Verbindungsstelle eine Kontaktspannung $U_k$, welche von der Natur der beiden Metalle abhängt. Diese Spannung ist es demnach, welche die Elektroden auch im Falle der Isolation bereits annehmen werden ($U_0 = U_k$).

Im Falle lichtelektrischer Auslösung sind wir an diesen Schluß nicht gebunden, da es sich hier, wie oben erwähnt, nicht um ein abgeschlossenes System handelt. Wir sind ja in der Lage, die Ströme $i_a$ oder $i_k$ nach Belieben durch Lichteinstrahlung vorzugeben und werden nicht erwarten können, daß die Spannung $U_0$ hiervon unbeeinflußt den Wert $U_k$ beibehält.

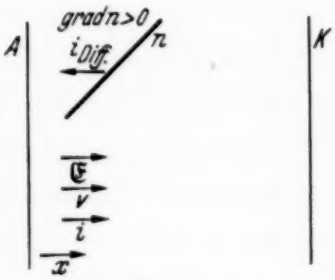


Fig. 11.

*§ 4. Positive und negative Träger.* Wir wollen untersuchen, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn wir statt der bisher angenommenen Emission positiver Teilchen eine solche negativer Träger betrachten. Unsere Gleichungen für positive Träger lauten (vgl. Fig. 11):

$$i = -D \operatorname{grad} n + nv, \quad v = l\mathfrak{E}, \tag{a}$$

$$n = \Delta \operatorname{div} \mathfrak{E}. \tag{b}$$

Bei negativen Trägern — wir bezeichnen zur Unterscheidung alle Größen $x$, welche sich auf negative Träger beziehen, mit $\bar{x}$ — lauten die Gleichungen:

$$\bar{i} = +\bar{D} \operatorname{grad} \bar{n} - \bar{n}\bar{v}, \quad \bar{v} = -\bar{l}\bar{\mathfrak{E}}, \tag{$\bar{a}$}$$

$$-\bar{n} = \Delta \operatorname{div} \bar{\mathfrak{E}}. \tag{$\bar{b}$}$$

(Mit $n$ ist durchweg die absolute Größe der Ladungsdichte bezeichnet.) Durch Einführung von (b) in (a) bzw. ($\bar{b}$) in ($\bar{a}$) folgt:

$$i = -D\Delta \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{E} + l\Delta\, \mathfrak{E} \operatorname{div} \mathfrak{E}, \tag{c}$$

$$\bar{i} = -\bar{D}\Delta \operatorname{grad} \operatorname{div} \bar{\mathfrak{E}} - \bar{l}\Delta\, \bar{\mathfrak{E}} \operatorname{div} \bar{\mathfrak{E}}. \tag{$\bar{c}$}$$

Wie man sieht, führt man (c) in ($\bar{c}$) über mittels:

$$\bar{i} = -i, \qquad \overline{\mathfrak{E}} = -\mathfrak{E};$$

hieraus folgt:

Hat man eine Lösung des Problems für positive Träger im Medium gefunden, so erhält man die Lösung für negative Träger einfach dadurch, daß man dem el. Feld $\mathfrak{E}$ überall das entgegengesetzte Vorzeichen erteilt und sich den äußeren Strom in der entgegengesetzten Richtung fließend denkt. (Bei numerischen Betrachtungen selbstverständlich unter gleichzeitigem Ersatz der Werte der Konstanten $D$ und $l$ durch die Werte $\overline{D}$ und $\bar{l}$ für negative Träger.) Die Verteilung der Ladungsdichte $n$ bleibt dagegen unverändert. Die Spannung $U$ erhält als Integral über die el. Feldstärke das umgekehrte Vorzeichen. Auch unsere Grenzbedingungen bleiben in der Form

$$x = 0: \quad -\overline{D}\ \operatorname{grad} \bar{n} = |i_a|,$$
$$x = d: \quad +\overline{D}\ \operatorname{grad} \bar{n} = |i_k|$$

erhalten; da der Diffusionsstrom vom Vorzeichen der Ladung unabhängig ist, müssen wir nur beachten, daß wir für $i_a$ und $i_k$ hier ihre Absulutwerte einsetzen.

Wir beziehen im folgenden alle Rechnungen auf positive Träger; die Lösung für negative Träger folgt dann unmittelbar aus obigen Überlegungen.

*§ 5. Ausgangsgleichungen und Boltzmannsches Prinzip.* Wir wollen, von unseren Ausgangsgleichungen ausgehend, eine Beziehung für das Potential $\varphi$ herleiten. Bilden wir $\mathfrak{E}$ von einem Potential $\varphi$ mittels

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi, \tag{15}$$

so folgt aus (7)

$$i = -D \operatorname{grad} n - nl \operatorname{grad} \varphi.$$

Für $i = 0$ folgt:

$$\frac{1}{n} \operatorname{grad} n = \operatorname{grad} |\ln n| = -\frac{l}{D} \operatorname{grad} \varphi$$

und

$$n = C \cdot e^{-\frac{l}{D}\varphi}. \tag{16}$$

Diese Beziehung stellt nichts anderes dar, als das bekannte Boltzmannsche Verteilungsgesetz für Teilchen, die sich im statistischen Gleichgewicht in einem Potentialfelde $\varphi$ befinden. Unsere Grundgleichungen (7) und (8) lassen sich im *stromlosen* Falle also auch so interpretieren:

Man sucht eine Gleichgewichtsverteilung von El. Tr., welche sich in einem Potentialfelde $\varphi$ befinden, das durch ihre eigene Raumladung erzeugt wird. Die Dichte an jedem Ort sei daher durch das Boltzmannsche Verteilungsgesetz bestimmt. Die Verteilung hat die Form:

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon \varphi}{\varkappa T}}. \tag{17}$$

($T$ abs. Temperatur, $\varkappa$ Boltzmannsche Konstante, $\varepsilon$ Elementarladung.) Durch Vergleich mit (16) folgt

$$\frac{l}{D} = \frac{\varepsilon}{\varkappa T}, \tag{18}$$

die bekannte Townsend-Einsteinsche Beziehung zwischen Beweglichkeit und Diffusionskoeffizient. Gilt für die Teilchen das ideale Gasgesetz $p \cdot V = R \cdot T$ ($V$ = Molvolumen) und setzen wir $\varkappa L = R$ ($L$ = Loschmidtsche Zahl), so folgt auch

$$\frac{l}{D} = \frac{\varepsilon L}{p} \quad \text{(pro Mol)}, \tag{19}$$

in welcher Form Gleichung (18) oft angegeben ist.

Auf Grund dieser statistischen Vorstellungen hat v. Laue [1]) das Verhalten von Glühelektronen im Vakuum ($\varepsilon = 1$) untersucht.

Auf Grund der Äquivalenz der Ausgangsgleichungen stimmen die von Laue gegebenen formelmäßigen Resultate mit den unserigen im stromlosen Falle überein. Infolge der verallgemeinerten Anwendung und abweichenden Grenzbedingungen unserer Gleichungen, in welche hier auch die Dielektrizitätskonstante $\Delta$ eintritt, sowie der etwas anderen Art der mathematischen Behandlung sei es gestattet, in den folgenden Rechnungen auch auf die Herleitung dieser Beziehungen für den stromlosen Fall nochmals kurz zurückkommen.

Der Fall des äußeren Stromes $i > 0$ läßt sich mittels der Boltzmannschen Gleichungen nicht mehr behandeln. In diesem Falle ist es günstig, unsere — mehr makroskopische — Betrachtungsweise, die den Ausgangsgleichungen zugrunde liegt, zu benutzen.

Im Falle $i = 0$ macht also die Anwesenheit eines Mediums bis auf das Hereinbringen der Dielektrizitätskonstante $\Delta$ keinen Unterschied: im Temperaturgleichgewicht verhalten sich El. Tr. und neutrale Moleküle als selbständige Medien, welche ungestört, jedes für sich, ihre Boltzmannsche Gleichgewichtsverteilung annehmen.

Gleichung (16) setzt uns instand, das Potential $\varphi$, welches wir durch Integration der Feldstärke $\mathfrak{E}$ gewinnen können, direkt aus der Dichte $n$ herzuleiten:

$$\varphi = -\frac{D}{l} \ln n + \text{const} \tag{20}$$

und

$$U = \varphi_K - \varphi_A = \frac{D}{l} \ln \frac{n_A}{n_K}. \tag{21}$$

Die Beziehungen besitzen nur im stromlosen Falle Gültigkeit.

[1]) M. v. Laue, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **15**, 205 u. 257, 1918.

Der Wert des Ausdrucks $\frac{l}{D} = \frac{\varepsilon}{\varkappa T}$ ist von der speziellen Art des Mediums unabhängig.

Für die Werte:

$$\varepsilon = 1{,}59 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb},$$

$$\varkappa = 1{,}34 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad},$$

$$T = 293^0 \text{ Kelvin } (t = 20^0 \text{ C})$$

wird

$$\underline{\frac{l}{D} = 39{,}61 \left[\frac{1}{\text{Volt}}\right]}.$$

## II. *Ebene Anordnung. Äußere Stromlosigkeit* ($i = 0$).

*§ 1. Allgemeine Ausgangsgleichung.* Wir betrachten den ebenen Fall: aus unseren Gleichungen I (7), (8) folgt die Differentialgleichung für das Feld $\mathfrak{E}$:

$$-D\,\Delta \frac{\mathrm{d}^2 \mathfrak{E}}{\mathrm{d}x^2} + l\,\Delta\,\mathfrak{E}\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} = i, \tag{1}$$

oder

$$-\frac{\mathrm{d}^2 \mathfrak{E}}{\mathrm{d}x^2} + \frac{l}{2D}\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{E}^2}{\mathrm{d}x} = \frac{i}{D\Delta}. \tag{2}$$

Wir werden im folgenden die Abkürzungen:

$$\lambda^2 = \frac{l}{2D} \quad \text{und} \quad \mu^2 = \frac{i}{D\Delta}$$

durchweg anwenden. $\lambda^2$ ist nach I (18) eine universelle Konstante, für $t = 20^0$ C wird $\lambda = 4{,}45$.

Gleichung (2) läßt sich sofort einmal integrieren, es folgt

$$-\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \lambda^2\,\mathfrak{E}^2 = \mu^2\,x + \text{const.} \tag{3}$$

Wir betrachten $i = 0$, d. h. $\mu = 0$. Es gilt:

$$-\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \lambda^2\,\mathfrak{E}^2 = \text{const.} \tag{4}$$

*§ 2. Eine Elektrode im Unendlichen.* Wir denken uns die Elektrode $K$ ins Unendliche gerückt. Wir verlangen dort $n = 0$ und $\mathfrak{E} = 0$. Unsere Konstante in (4) folgt daraus zu Null. Die Integration liefert:

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{C_1 + \lambda^2 x}.$$

An der Grenze $x = 0$ verlangen wir nach I (12)

$$-D\left(\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}x}\right)_0 = i_a = (-n\,v)_0$$

nach I (7), also

$$-\Delta\,l\left(\mathfrak{E}\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x}\right)_0 = (-n\,v)_0$$

und

$$C_1^3 = \frac{\Delta\, l\, \lambda^2}{(-n v)_0};$$

damit folgt:

$$\mathfrak{E} = \frac{-1}{\lambda^2 x + \left(\frac{l \Delta \lambda^2}{(-n v)_0}\right)^{1/3}} \tag{5}$$

und $n = \Delta \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x}$ wird

$$n = \frac{\Delta \lambda^2}{\left(\lambda^2 x + \left(\frac{l \Delta \lambda^2}{(-n v)_0}\right)^{1/3}\right)^2}. \tag{6}$$

Die Werte an den Elektroden sind:

$$\left.\begin{aligned} -\mathfrak{E}_0 &= \sqrt[3]{\frac{(-n v)_0}{l \Delta \lambda^2}}, \\ n_0 &= \sqrt[3]{\frac{\Delta \lambda^2 (-n v)_0^2}{l^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die gesamte im Raum enthaltene Ladungsmenge ist

$$Q = \int_0^\infty n \,\mathrm{d}x = -\Delta\, \mathfrak{E}_0$$

und nach (7)

$$Q = \sqrt[3]{\frac{\Delta^2 (-n v)_0}{l \lambda^2}}. \tag{8}$$

Bilden wir den Quotienten $Q/(-n v)_0$, so erhalten wir eine Größe von der Dimension einer Zeit. Pro Zeiteinheit treten $(-n v)_0$ Träger in das Medium ein, die Gesamtmenge derselben im stationären Zustand ist $Q$, so daß wir diese Zeit $\tau$ als eine Art charakteristische Größe für den zeitlichen Aufbau des stationären Zustandes ansehen können. Wir beziehen uns im folgenden auf dieselbe kurz als „Zeitkonstante". Sie folgt hier zu

$$\tau = \sqrt[3]{\frac{\Delta^2}{l \lambda^2 (-n v)_0^2}}. \tag{9}$$

Wir kommen auf die zahlenmäßigen Verhältnisse unten zurück. Die Spannung $U$ wird logarithmisch unendlich.

*§ 3. Beide Elektroden im Endlichen.* Es gilt

$$-\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \lambda^2 \mathfrak{E}^2 = \text{const.} \tag{4}$$

Über das Vorzeichen der Konstante läßt sich eine Aussage machen: Im symmetrischen Falle liegt das Potentialminimum in der Mitte zwischen den beiden Elektroden $\left(x = \frac{d}{2};\ \mathfrak{E} = 0\right)$, bei Unsymmetrie verschiebt

sich das Minimum; wir betrachten solche Fälle, in denen es zwischen den Elektroden an irgendeiner Stelle $0 < x < d$ liegt. Es ist also an dieser Stelle $\mathfrak{E} = 0$, $\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} = \frac{n}{\Delta} > 0$, d. h. die Konstante besitzt gemäß (4) das negative Vorzeichen. Wir bezeichnen sie mit $-C_0^2$. Also

$$-\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \lambda^2 \mathfrak{E}^2 = -C_0^2, \qquad (C_0 \text{ reell}, \neq 0)$$

mit der Lösung:

$$\mathfrak{E} = \frac{C_0}{\lambda} \operatorname{tg} \lambda C_0 (x + C_1).$$

Die Stelle des Potentialminimums sei $\xi$, also $\mathfrak{E} = 0$ für $x = \xi$, und damit

$$\mathfrak{E} = \frac{C_0}{\lambda} \operatorname{tg} \lambda C_0 (x - \xi). \tag{10}$$

Die Dichte $n$ folgt mittels $n = \Delta \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x}$ zu

$$n = \frac{\Delta C_0^2}{\cos^2 \lambda C_0 (x - \xi)}. \tag{11}$$

Die Spannung $U$ folgt nach I (21) zu

$$U = \frac{1}{\lambda^2} \ln \frac{\cos \lambda C_0 (d - \xi)}{\cos \lambda C_0 \xi}. \tag{12}$$

Aus Gleichung (11) folgt die Bedeutung von $C_0$: Für $x = \xi$ ist $n_\xi = \Delta C_0^2$ und

$$C_0 = \sqrt{\frac{n_\xi}{\Delta}}, \tag{13}$$

($n_\xi$ ist die Dichte an der Stelle des Potentialminimums, d. h. die Minimaldichte ($n = n_{\min}$), was man auch unmittelbar aus (4) abliest.)

Im symmetrischen Falle ist überall $\xi = \frac{d}{2}$ zu setzen. Alle Gleichungen werden damit zu $x = \frac{d}{2}$ symmetrisch, $U = 0$.

Wir wollen unsere Lösungen (10) und (11) für die zwei extremen Fälle a) $\lambda C_0 (x - \xi) \ll 1$ und b) $\lambda C_0 \frac{d}{2} \approx \frac{\pi}{2}$ untersuchen. Die phys. Bedeutung dieser Grenzfälle folgt unmittelbar durch Betrachtung der sich aus den folgenden Entwicklungen ergebenden Ungleichungen (19) und (30).

*a) Voraussetzung:* $\lambda C_0 (x - \xi) \ll 1$. Unter dieser Voraussetzung können wir entwickeln und erhalten mittels (10) unter Verwendung der Entwicklung des tg:

$$\mathfrak{E} = C_0^2 (x - \xi) + \tfrac{1}{3} \lambda^2 C_0^4 (x - \xi)^3 + \cdots \tag{14}$$

mit

$$\mathfrak{E}_0 = -C_0^2 \xi - \tfrac{1}{3} \lambda^2 C_0^4 \xi^3 + \cdots,$$

weiterhin

$$n = \Delta C_0^2 + \Delta \lambda^2 C_0^4 (x - \xi)^2 + \cdots, \tag{15}$$

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = 2 \Delta \lambda^2 C_0^4 (x - \xi) + \cdots \tag{16}$$

Wir betrachten, um zahlenmäßige Verhältnisse zu bekommen, den sym. Fall $\xi = \frac{d}{2}$. Es muß also sein

$$\frac{\lambda C_0 d}{2} \ll 1 \tag{17}$$

auf Grund unserer obigen Voraussetzung a), da $0 < x < d$; unsere Grenzbedingung verlangt

$$-D \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}\right)_0 = (-nv)_0 = i_a,$$

woraus mit (16)

$$C_0 = \sqrt{\frac{2(-nv)_0}{\Delta l d}} \tag{18}$$

folgt. (17) ergibt

$$\frac{\lambda C_0 d}{2} = \left(\frac{d^3 l (-nv)_0}{32 D^2 \Delta}\right)^{1/4} \ll 1. \tag{19}$$

Betrachten wir die zahlenmäßigen Verhältnisse in einem Medium, das aus einer dielektrischen Flüssigkeit besteht. Wir legen folgende Zahlenwerte zugrunde: $D = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$. Mittels des universellen Wertes von $\lambda^2$ folgt $\lambda = 4{,}45$ und $l = 5{,}94 \cdot 10^{-4}$. Als Dielektrizitätskonstante wählen wir $\Delta = 1{,}66 \cdot 10^{-13}$ [Farad/cm] (Prototyp Hexan).

Setzen wir für den Sättigungsstrom $i_a = (-nv)_0$ entsprechend den bei Messungen auftretenden Werten gleich $10^{-16}$ Amp./cm$^2$, so folgt aus (19)

$$\frac{\lambda C_0 d}{2} \ll 1,$$

sagen wir etwa $\leqq {}^1/_{100}$

$$\underline{d \leqq 5{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ cm};}$$

oder nehmen wir einen Plattenabstand von $d = 0{,}1$ cm, so folgt

$$\underline{(-nv)_0 \leqq 2 \cdot 10^{-23} \text{ Amp./cm}^2.}$$

Unsere obige Voraussetzung (19) führt demnach bei Betrachtung der uns interessierenden Verhältnisse in dielektrischen Flüssigkeiten auf Fälle derart kleiner Abstände und Sättigungsströme, daß sie für Fälle phys. Anwendung entfällt. Wir benutzen jedoch die Formeln, um noch einige Zahlenwerte zu bestimmen, die wir dann mit später für größere Abstände

bestimmten Werten vergleichen werden. Es wird für den Fall $(-nv)_0 = 10^{-16}$ Amp./cm$^2$ und $d = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm $C_0 = 7{,}6$

$$-\mathfrak{E}_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-2} \text{ Volt/cm} \quad \text{und} \quad n_0 = 10^{-11} \text{ Coul./cm}^3.$$

*b) Voraussetzung:* $\dfrac{\lambda C_0 d}{2} = \dfrac{\pi}{2} - \varepsilon$; $|\varepsilon| \ll 1$. Wir wollen uns gleich auf den sym. Fall beziehen, an dem wir dann später auch die quantitativen Verhältnisse untersuchen werden, also $\xi = d/2$. Unsere Voraussetzung gibt:

$$C_0 = \frac{2}{\lambda d}\left(\frac{\pi}{2} - \varepsilon\right) \tag{20}$$

und es wird mit (10) unter Benutzung der Entwicklung des tg für $|\varepsilon| \ll 1$:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \varepsilon\right) = \frac{1}{\varepsilon} + \cdots,$$

$$-\mathfrak{E}_0 = \frac{\pi}{\lambda^2 d} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \tag{21}$$

und

$$C_0 = \frac{\pi}{\lambda d}. \tag{22}$$

Wir bilden gemäß unseren Grenzbedingungen $(-nv)_0 = i_a$:

$$(-nv)_0 = -l\Delta\,(\lambda^2 \mathfrak{E}_0^3 + C_0^2 \mathfrak{E}_0), \tag{23}$$

unter Benutzung der Gleichung (4), durch deren Multiplikation mit $\Delta$

$$n_0 = \Delta\,\lambda^2 \mathfrak{E}_0^2 + \Delta\, C_0^2 \tag{24}$$

entsteht.

Es folgt

$$(-nv)_0 = \frac{l\Delta\,\pi^3}{\lambda^4 d^3}\left(\frac{1}{\varepsilon^3} + \frac{1}{\varepsilon}\right),$$

oder mit $|\varepsilon| \ll 1$:

$$\varepsilon = \frac{\pi}{\lambda d}\sqrt[3]{\frac{l\Delta}{\lambda\,(-nv)_0}}; \tag{25}$$

es folgen damit nach (21)

$$-\mathfrak{E}_0 = \sqrt[3]{\frac{(-nv)_0}{\lambda^2 l\Delta}}, \tag{26}$$

weiter

$$n_0 = \frac{(-nv)_0}{-l\mathfrak{E}_0},$$

$$n_0 = \sqrt[3]{\frac{\lambda^2 \Delta\,(-nv)_0^2}{l^2}}, \tag{27}$$

$$n_{d/2} = \Delta C_0^2 = \frac{\Delta\,\pi^2}{\lambda^2 d^2} \tag{28}$$

und das Verhältnis der Dichte an der Elektrode zur Dichte in der Mitte

$$\frac{n_0}{n_{d/2}} = \frac{\lambda^2 d^2}{\pi^2} \sqrt[3]{\frac{\lambda^2 (-nv)_0^2}{\Delta^2 l^2}} . \tag{29}$$

Unsere hier gefundenen Beziehungen sind gültig unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gleichung (25) und $|\varepsilon| \ll 1$, woraus folgt

$$d \cdot \sqrt[3]{(-nv)_0} \gg \sqrt[3]{\frac{\pi^3 l \Delta}{\lambda^4}} . \tag{30}$$

Um diese Näherungsformeln anwenden zu können, handelt es sich also darum, bei gegebenen Abständen $d$ entsprechend große Ströme oder bei gegebenen Strömen entsprechend große Abstände gemäß (30) zu betrachten. Vergleichen wir die so erhaltenen Formeln (26) und (27) mit den Formeln (7) für unendlich großen Elektrodenabstand, so finden wir völlige Übereinstimmung. Wählt man bei vorgegebenem Sättigungsstrom $(-nv)_0$ den Abstand der beiden Elektroden gemäß Gleichung (30) nur groß genug, so werden die Zustände an der einen Elektrode durch die Verhältnisse der anderen Elektrode praktisch nicht mehr beeinflußt; es ist gerade so, als ob die zweite Elektrode unendlich weit entfernt wäre.

*§ 4. Zahlenmäßige Verhältnisse.* Um uns eine Vorstellung von den quantitativen Verhältnissen im Falle äußerer Stromlosigkeit zu machen, wählen wir zwei sym. Elektroden, als Medium eine dielektrische Flüssigkeit; die Zahlenwerte, die wir bereits im § 3 benutzten, beziehen sich auf Hexan.

Wollen wir einen allgemeinen Fall dieser Art lösen, der den Voraussetzungen a) und b) im vorigen Paragraphen nicht genügt, so müssen wir auf die Formeln (10) und (11) zurückgreifen. Die Bestimmung der Konstanten $C_0$ haben wir dann mittels unserer Grenzbedingungen (12) zu leisten. Sie ist im allgemeinen Falle umständlich und mit der Auflösung einer Gleichung dritten Grades verknüpft. Unsere Entwicklung unter der Voraussetzung a) war, wie wir oben sahen, für praktisch auftretende Fälle nicht brauchbar. Wir untersuchen den Gültigkeitsbereich der Gleichung (30). Wir legen den folgenden Berechnungen einen Abstand von $d = 1$ cm zugrunde, mit den Werten $D = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$; $l = 5{,}94 \cdot 10^{-4}$; $\lambda^2 = 19{,}81$; $\Delta = 1{,}66 \cdot 10^{-13}$ folgt aus (30)

$$\underline{(-nv)_0 \gg 2 \cdot 10^{-12} \text{ Amp./cm}^2}$$

für Ströme $(-nv)_0$ größer als $10^{-10}$ Amp./cm$^2$ benutzen wir die Näherungsform des § 3 b). Für kleinere Sättigungsströme wurden die exakten Formeln benutzt. Fig. 12 zeigt das Ergebnis der Ermittlung der Abhängigkeit der Integrationskonstanten $C_0$ vom Sättigungsstrom $i_a = (-nv)_0$. $C_0$ steigt von kleinen Werten bei kleinen Strömen zu einem asymptotischen Endwert

an, der durch das Verhalten gemäß § 3 b) bestimmt ist ($(-nv)_0 > 10^{-12}$). In diesem Gebiet beziehen sich die kleinsten Änderungen von $C_0$ auf große Änderungen in $(-nv)_0$. Mit Hilfe dieser Kurve können wir für jeden Strom jetzt die Formeln (10) und (11) direkt zahlenmäßig auswerten. Gemäß Gleichung (11a) gibt uns $C_0$ zugleich ein Maß für das Verhalten der Dichte $n$ in der Mitte ($n_{d/2} = \Delta C_0^2$). Sie nähert sich einem Grenzwert, um dann bei weiterer Erhöhung des Sättigungsstromes praktisch konstant zu bleiben, in unserem Beispiel $n \to 0{,}81 \cdot 10^{-13}$. In Fig. 13 und 14 ist für zwei Beispiele: $(-nv)_0 = 10^{-16}$ und $10^{-12}$ die Verteilung von Feld und Ladungsdichte gezeichnet. Man sieht, wie mit zunehmendem Strom die Grenzwerte von $\mathfrak{E}$ und $n$ an den Elektroden außerordentlich schnell wachsen, während sich der Zustand in der Mitte wenig dadurch ändert. $10^{-16}$ Amp./cm² ist der Sättigungsstrom, den man bei reinem Hexan ohne Bestrahlung der Elektroden erhält, $10^{-12}$ Amp./cm² läßt sich durch lichtelektrische Bestrahlung der Elektroden herstellen.

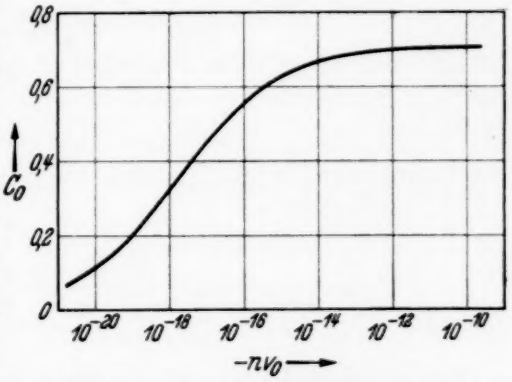



Fig. 12. Die Integrationskonstante $C_0$ als Funktion des Emissionsstroms (El. Abst. 1 cm).

In Fig. 15 ist als Funktion des Sättigungsstromes $(-nv)_0$ das Verhalten der Grenzwerte ($x = 0$) von $\mathfrak{E}$ und $n$, sowie das Verhältnis der Dichte an

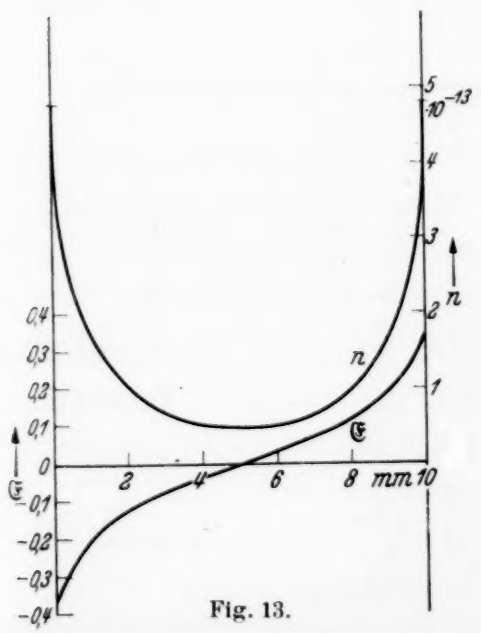



Fig. 13.

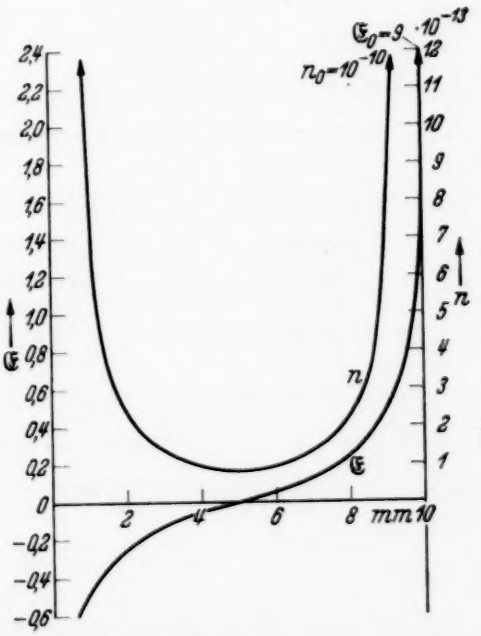



Fig. 14.

Fig. 13 bzw. 14. Verteilung von Feld und Raumladung zwischen zwei isolierten Elektroden. Emission $10^{-16}$ bzw. $10^{-12}$ Amp./cm², El. Abst. 1 cm, Diel. Flüssigkeit.

den Elektroden zur Dichte in der Mitte — gleichzeitig ein Maß für die Schnelligkeit des Abfalls der Dichte an der Elektrode — gegeben. Grenzfeldstärke und Grenzdichte wachsen mit dem Sättigungsstrom, bei größeren Strömen gemäß Gleichung (26) und (27) wächst $\mathfrak{E}$ wie $(-nv)_0^{1/3}$, $n_0$ und damit das Verhältnis $n_0/n_{d/2}$ (da $n_{d/2}$ sich einem Grenzwert nähert) wie $(-nv)_0^{2/3}$. In diesem Bereich werden alle diese Grenzwerte $\mathfrak{E}_0$, $n_0$ auch Abstandsunabhängig (vgl. die Bemerkung am Ende des § 3).

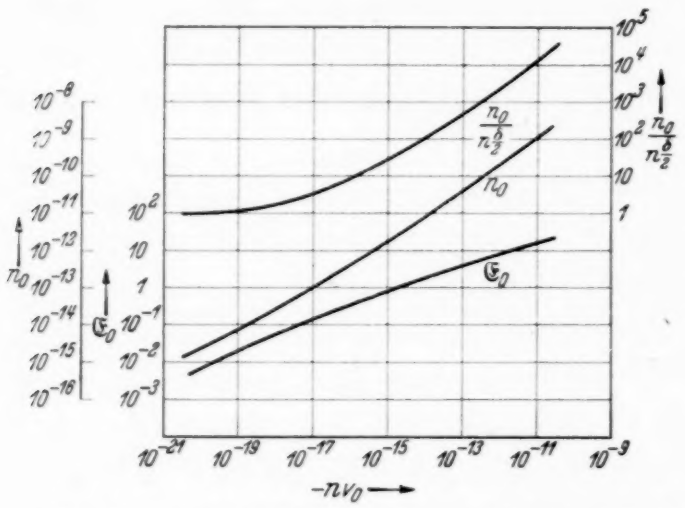



Fig. 15. Grenzfeldstärke $\mathfrak{E}_0$, Grenzraumladungsdichte $n_0$ und Verhältnis der Grenzdichte zur Dichte in der Mitte als Funktion des Emissionsstroms (Diel. Flüssigkeit, El. Abst. 1 cm).

Der Grenzwert $n_{d/2}$ hängt nach (28) nur noch von der Dielektrizitätskonstanten $\Delta$ ab, da ja $\lambda$ eine universelle Konstante (bei konstanter Temperatur) ist. Infolge der geringen größenordnungsmäßigen Verschiedenheit von $\Delta$ bei vielen Medien, ist die Größenordnung für $n_{d/2}$ bei entsprechend großen Strömen (bei $t = 20^0$ C):

$$n_{d/2} \approx \frac{10^{-13}}{d^2} \frac{\text{Coul.}}{\text{cm}^3}.$$

Für noch größere Sättigungsströme sind in folgender Tabelle die Grenzwerte für einige Fälle angegeben:

| $(-nv)_0$ | $-\mathfrak{E}_0$ | $n_0$ | $n_0/n_{d/2}$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|
| $10^{-10}$ | 37,2 | $4{,}54 \cdot 10^{-9}$ | $5{,}5 \cdot 10^{4}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ |
| $10^{-7}$ | 372 | $4{,}54 \cdot 10^{-7}$ | $5{,}5 \cdot 10^{6}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| $10^{-4}$ | 3 720 | $4{,}54 \cdot 10^{-5}$ | $5{,}5 \cdot 10^{8}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| $10^{-1}$ | 37 200 | $4{,}54 \cdot 10^{-3}$ | $5{,}5 \cdot 10^{10}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-7}$ |

In der letzten Spalte ist eine Strecke $s$ angegeben, die ein Maß für die Schichtdicke an der Elektrode darstellt, in der $n$ auf einen Bruchteil seines Wertes an der Elektrode selbst abgefallen ist. Sie wird gewonnen aus:

$$n = n_0 + \left(\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,x}\right)_0 \cdot s$$

für Elektrodennähe. Mittels der Grenzbedingung ist aber

$$-D\left(\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,x}\right)_0 = (-nv)_0$$

so daß, soll $n_0$ im Abstand $s$ auf einen verschwindenden Wert abgefallen sein, folgt:

$$s = \frac{n_0 D}{-n_0 v_0} = -\frac{1}{2\lambda^2 \mathfrak{E}_0},$$

wonach $s$ in der Tabelle berechnet ist.

Für die in Fig. 4 und 5 bezeichneten Fälle wird

für $(-nv)_0 = 10^{-16}$ Amp./cm$^2$, $s = 0{,}07$ cm,
für $(-nv)_0 = 10^{-12}$ Amp./cm$^2$, $s = 0{,}0025$ cm.

Die hohen Grenzwerte von $\mathfrak{E}_0$ und $n_0$ bestehen also nur in sehr dünnen Schichten an der Grenzfläche.

Das Minimumpotential $\varphi_{\min}$ bestimmt sich als $\int_0^{\xi} \mathfrak{E}\,\mathrm{d}x$ nach (10) zu

$$\varphi_{\min} = \frac{1}{\lambda^2} \ln \cos \lambda C_0 \xi. \tag{31}$$

Im sym. Fall ($\xi = d/2$)

$$\varphi_{\min} = \frac{1}{\lambda^2} \ln \cos \frac{\lambda C_0 d}{2}. \tag{32}$$

In den in Fig. 13 und 14 gezeichneten Fällen folgt

$(-nv)_0 = 10^{-16}$, $C_0 = 0{,}556$ und $\varphi_{\min} = 0{,}06$ Volt,
$(-nv)_0 = 10^{-12}$, $C_0 = 0{,}698$ und $\varphi_{\min} = 0{,}21$ Volt.

Für größere Ströme gemäß § 3 b) steigt $\varphi_{\min}$ logarithmisch mit der Größe des Sättigungsstromes an. Bestimmen wir noch für die Fälle der Fig. 13 und 14 die gesamte Ladungsmenge $Q$ nach (13) und die „Zeitkonstante" $\tau$. Es ergibt sich:

$(-nv)_0 = 10^{-16}$, $Q = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ Coul/cm$^3$ und $\tau = 1{,}2 \cdot 10^3$ sec,
$(-nv)_0 = 10^{-12}$, $Q = 3{,}65 \cdot 10^{-12}$ Coul/cm$^3$ und $\tau = 3{,}65$ sec,

d. h. bei kleinen Strömen wird die Zeit für den Aufbau des stationären Zustandes länger dauern, um mit größeren Strömen abzunehmen. Vergleichen wir zum Schluß die Werte, die wir hier für den Abstand $d = 1$ cm errechneten, mit den Werten, die wir in § 3 a) bestimmten: bei $(-nv)_0 = 10^{-16}$ Amp./cm$^2$ folgt

$d = 1$ cm: $\mathfrak{E}_0 = 0{,}36$ Volt/cm,
$n_0 = 4{,}79 \cdot 10^{-13}$ Coulomb/cm$^3$;

$d = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm: $\mathfrak{E}_0 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$ Volt/cm,
$n_0 = 10^{-11}$ Coulomb/cm$^3$;

während die Grenzfeldstärke mit kleiner werdenden Abständen abnimmt, steigt die Ladungsdichte $n_0$ an.

*§ 5. Unsymmetrische Anordnung.* Wir werden im folgenden uns noch Aufschluß über die Störung der Symmetrie zu geben suchen, wenn die Sättigungsströme an den Elektroden voneinander abweichen.

Wir gehen vom sym. Fall $i_a = i_k$ aus. Der Symmetriepunkt, das Potentialminimum, liegt in der Mitte ($\xi = d/2$). Ändern wir nun $i_a$ etwas ab, während wir $i_k$ konstant lassen, wird sich das Potentialminimum zu verschieben beginnen. Wir bestimmen das Verhältnis der *relativen* Änderung

$$\frac{d}{i_a}\frac{\mathrm{d}\,i_a}{\mathrm{d}\,\xi} \quad \text{für } \xi \text{ (Ort des Pot. Min.)} = \frac{d}{2}.$$

Wir benutzen unsere Grenzbedingungen I (12) und Gleichung (10) und (11) und setzen

$$\xi = \frac{d}{2} + s$$

mit $s \ll 1$ (also $\mathrm{d}\,\xi = \mathrm{d}\,s$). Es wird

$$n\,v = n\,l\,\mathfrak{E} = \frac{l\,\Delta\,C_0^3}{\lambda}\,\frac{\sin\lambda\,C_0\,(x-\xi)}{\cos^3\lambda\,C_0\,(x-\xi)}.$$

Zur Abkürzung führen wir ein:

$$\varphi\,(\alpha) = \frac{\sin\alpha}{\cos^3\alpha}.$$

Die Einführung der Grenzbedingungen ergibt:

$$(-n\,v)_0 = i_a = \frac{l\,\Delta\,C_0^3}{\lambda}\,\varphi\,(\lambda\,C_0\,\xi) = \frac{l\,\Delta\,C_0^3}{\lambda}\,\varphi\left[\lambda\,C_0\left(\frac{d}{2}+s\right)\right] = f\,(C_0, +s),$$

$$(n\,v)_d = i_k = \frac{l\,\Delta\,C_0^3}{\lambda}\,\varphi\left(\lambda\,C_0\,(d-\xi)\right) = \frac{l\,\Delta\,C_0^3}{\lambda}\,\varphi\left[\lambda\,C_0\left(\frac{d}{2}-s\right)\right] = f\,(C_0, -s).$$

Es gilt

$$\mathrm{d}\,i_a = \frac{\partial\,i_a}{\partial\,C_0}\,\mathrm{d}\,C_0 + \frac{\partial\,i_a}{\partial\,s}\,\mathrm{d}\,s,$$

$$\mathrm{d}\,i_k = \frac{\partial\,i_k}{\partial\,C_0}\,\mathrm{d}\,C_0 + \frac{\partial\,i_k}{\partial\,s}\,\mathrm{d}\,s = 0.$$

Es folgt hieraus für $s \ll 1$:

$$\frac{\mathrm{d}\,i_a}{\mathrm{d}\,s} = 2\left(\frac{\partial\,i_a}{\partial\,s}\right)_{s=0}.$$

Es war

$$\varphi\,(\alpha) = \frac{\sin\alpha}{\cos^3\alpha} = \mathrm{tg}\,\alpha + \mathrm{tg}^3\,\alpha$$

und

$$\varphi'\,(\alpha) = (1 + \mathrm{tg}^2\,\alpha)\,(1 + 3\,\mathrm{tg}^2\,\alpha).$$

Damit folgt

$$\frac{\mathrm{d}\, i_a}{\mathrm{d}\, s} = \frac{\mathrm{d}\, i_a}{\mathrm{d}\, \xi} = 2\, l\, \Delta\, C_0^4 \left(1 + \mathrm{tg}^2 \frac{\lambda\, C_0\, d}{2}\right) \left(1 + 3\, \mathrm{tg}^2 \frac{\lambda\, C_0\, d}{2}\right).$$

Für größere Ströme nach § 3 b) folgt das gesuchte Verhältnis, das wir $\eta$ nennen:

$$\eta = \frac{i_a}{d} \frac{\mathrm{d}\, \xi}{\mathrm{d}\, i_a} = \frac{\varepsilon}{6\, \pi} \tag{33}$$

mit $\varepsilon$ entsprechend Gleichung (25).

Für sehr kleine Ströme gemäß § 3 a) nähert sich $\eta$ dem Wert:

$$\eta = \frac{i_a}{d} \frac{1}{2\, l\, \Delta\, C_0^4}. \tag{34}$$

Betrachten wir Zahlenwerte:

$$i_a = 10^{-10}\ \mathrm{Amp./cm^2}, \quad d = 1\ \mathrm{cm}.$$

Es wird mit (25) und (33)

$$\underline{\eta = 0{,}23 \cdot 10^{-3}}.$$

Dies besagt, daß die prozentuale Änderung von $\xi$ nur $0{,}23\,‰$ der prozentualen Änderung von $i_a$ ausmacht. Oder $\xi$ ändert sich um 1 % (d. h. hier um 0,1 mm), wenn $i_a$ sich um $1/0{,}23 \cdot 10^{-3} = 4400\,\%$ ändert, d. h. auf den 44fachen Betrag ansteigt. Bei größeren Strömen und Abständen wirkt sich eine Unsymmetrie wesentlich nur in nächster Nähe der Elektroden aus. In der Mitte ist ihr Einfluß praktisch verschwindend.

Umgekehrt bei sehr kleinen Abständen und Strömen. Für die Werte, die wir in § 3 a) erhielten: $(-nv)_0 = 10^{-16}$, $d = 5{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm, $C_0 = 7{,}6$, folgt mit (34)

$$\eta = 2{,}6 \cdot 10^5,$$

d. h. eine außerordentlich große Verschiebung des Potentialminimums bei kleinsten Änderungen von $i_a$. Wir beachten, daß die Anwendung der Entwicklungen des § 3 a) hier nur zur Orientierung über den Gang der entsprechenden Werte dient, da unsere Rechnungen bei so extrem kleinen Abständen oder Strömen infolge des Ungültigwerdens unserer Grenzbedingungen bzw. der statistischen Schwankungen bei so minimalen Strömen keinen Anspruch auf Gültigkeit mehr machen können.

Wir bemerken noch, daß im Fall nur *einer* aktiven Elektrode, d. h. $i_k = 0$, im statistischen Gleichgewicht $n_k = 0$ verlangt werden muß, was nach Gleichung I (21) $U = \infty$ liefert.

Die Verhältnisse sind analog denen in Glühelektronenröhren: man erhält einen Anlaufstrom, im Falle $i = 0$ würde sich bei unendlich guter Isolation die Spannung $U$ zu unendlich ergeben.

*§ 6. Kleine Ströme.* Für kleine äußere Ströme läßt sich mit Hilfe der Ergebnisse für äußere Stromlosigkeit eine Lösung in erster Näherung gewinnen, wenn wir in Gleichung II (3) $i$ bzw. $\mu$ als kleine Größe erster Ordnung betrachten, d. h. höhere als die erste Potenz von $\mu$ vernachlässigen. Wir bezeichnen alle Größen, die sich auf den Fall äußerer Stromlosigkeit beziehen, mit einem zusätzlichen Index 0. Setzen wir in (3) $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \varepsilon$ [mit $|\varepsilon| \ll 1$ und $\mathfrak{E}_0$ entsprechend (10)], so erhalten wir für die „Störung" $\varepsilon$ eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung. Dieselbe läßt sich in geschlossener Form mittels trigonometrischer Funktionen integrieren. Man erhält das Feld $\mathfrak{E}$ und die Spannung $U = U_0 + \int_0^d \varepsilon \, \mathrm{d}x$, beide in geschlossener Form. Mit Hilfe der Grenzbedingungen sind die in erster Näherung abgeänderten Integrationskonstanten $C_0 = C_{00} + \alpha \cdot i$, $\xi = \xi_0 - \beta \cdot i$ zu bestimmen.

Für den sym. Fall ($\xi_0 = d/2$) geben wir das Resultat für die Anfangstangente der Strom-Spannungscharakteristik $(\mathrm{d}U/\mathrm{d}i)_{i=0}$ an:

Es ergibt sich

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}i}\right)_{i=0} = \frac{2}{\lambda}\,\beta C_{00}\,\mathrm{tg}\,\lambda C_{00}\,\frac{d}{2} - \frac{1}{D\Delta}\,\frac{1}{4\lambda C_{00}}\left[\left(d^2 - \frac{1}{\lambda^2 C_{00}^2}\right)\mathrm{tg}\,\lambda C_{00}\,\frac{d}{2} + \frac{d}{\lambda C_{00}}\right]. \tag{35}$$

# Über den Einfluß der Polymerisation auf die diamagnetische Suszeptibilität.

Von **S. S. Bhatnagar, M. B. Nevgi** und **R. N. Mathur** in Lahore (Indien).

(Eingegangen am 10. Februar 1936.)

Wir haben seinerzeit den Einfluß der Strukturisomerie sowohl wie der Stereoisomerie auf die diamagnetische Suszeptibilität festgestellt[1]) und lassen nun in dieser Mitteilung unsere Untersuchungen über den Einfluß der Polymerisation als Fortsetzung folgen. Treten zwei Moleküle eines Stoffes unter Bildung eines neuen Moleküls zusammen, so wird dieser Vorgang Polymerisation genannt. Behalten bei diesem Vorgange die Atome der ursprünglichen Moleküle ihre alte Anordnung, so wird die gebildete Substanz als wahres, im anderen Falle als ein kondensiertes Polymer bezeichnet. Sowohl die wahren wie die kondensierten Polymere sind weitgehend untersucht worden. Longinescu[2]) hat in einer kurzen Arbeit die von einer großen Anzahl von Forschern gemachten Untersuchungen zusammengefaßt. Es ergibt sich der interessante Befund, daß Polymerisation immer von einer erheblichen Änderung der physikalischen Eigenschaften wie der Dichte, des Siedepunktes, der Oberflächenspannung, der inneren Reibung, der Dielektrizitätskonstante usw. begleitet ist. Dagegen wird die Änderung der magnetischen Eigenschaften mit der Polymerisation nicht erwähnt. Nun ist es zweifellos richtig, daß die magnetischen Eigenschaften eines organischen Moleküls weitgehend additiv sind, d. h. gleich der Summe der magnetischen Eigenschaften der einzelnen Atome, aus denen es aufgebaut ist. Ebenso klar ist es aber, daß bei der Vereinigung zweier Moleküle zu einem einzigen eine gewisse Umgruppierung der Kräfte zwischen den einzelnen Atomen stattfindet, wodurch zum mindesten einige der Elektronenbahnen der das Molekül aufbauenden Atome eine Veränderung sowohl ihrer Form wie ihrer Größe erleiden werden. Infolgedessen wird nach der Langevinschen Theorie des Diamagnetismus die diamagnetische Suszeptibilität des neugebildeten Moleküls von der Summe der Suszeptibilitäten der ursprünglichen Moleküle etwas verschieden sein. Daher schien es sich zu lohnen, die Untersuchung des Einflusses der Polymerisation auf die diamagnetischen Suszeptibilitäten einer großen Zahl von Verbindungen in Angriff zu nehmen

[1]) S. S. Bhatnagar und R. N. Mathur, Phil. Mag. **8**, 1041, 1929. — [2]) I. N. Longinescu, Chem. Rev. **6**, 38, 1929.

und zuzusehen, ob sich aus den so gefundenen Ergebnissen irgendwelche allgemeinen Schlüsse ziehen lassen.

Beim Durchgehen der Literatur zeigt sich, daß die magnetischen Eigenschaften der Polymere bisher selten untersucht worden sind. Soné[1]) hat bei der Untersuchung der verschiedenen Stickoxyde gefunden, daß die magnetische Suszeptibilität des Dioxyds ($NO_2$) erheblich von der seines Polymers $N_2O_4$ abweicht. Pascal[2]) beobachtete bei der Untersuchung der Natriummetaphosphate, daß die spezifischen Suszeptibilitäten der Polymetaphosphate erheblich unter der des Monophosphats liegen. Wir haben daher die diamagnetischen Suszeptibilitäten einiger Gruppen von Polymeren sehr genau mit der magnetischen Interferenzwaage[3]) gemessen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Substanzen und auf die Herstellung ihrer Polymere verwendet. In jedem Falle wurden vor der magnetischen Untersuchung Dichte, Siedepunkt und Schmelzpunkt der benutzten Stoffe bestimmt und mit den in Eichtabellen usw. gegebenen Werten verglichen, wie weiter unten gezeigt wird.

Tabelle 1.

| Substanz | Schmelzpunkt °C | | Siedepunkt °C | | Dichte | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | beobachtet | andere Beobachtung | beobachtet | andere Beobachtung | beobachtet | andere Beobachtung |
| Anthracen . . | — | — | 213 | 213 [4]) | 1,15 | 1,15 [4]) |
| Dianthracen . | 244 | 244 [5]) | — | — | 1,261 | 1,265 [6]) |
| Benzoin . . . | 137 | 137 [7]) | 344 | 344*) | — | — |
| Furfurol . . | — | — | 160,7 | 161*) | 1,598 | 1,59*) |
| Furoin . | 135 | 135*) | — | — | — | — |
| Acetylcyanid . | — | — | 92,8 | 93*) | — | — |
| Diacetyldicyanid . . | 69 | 69*) | 210 | 208–209*) | — | — |
| Aceton . . . | — | — | 56,1 | 56 [8]) | 0,789 | 0,792 [9]) |
| Diacetonalkohol . . | — | — | 164,3 | 163,5*) | 0,935 | 0,9306*) |

*) Werte aus Handbuch der organischen Chemie.

*Versuchsergebnisse.* Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In jeder Gruppe steht die einfachmolekulare Verbindung vor ihren Polymeren.

[1]) T. Soné, Sci. Reports Tohoku Imp. Univ. **11**, 139, 1922. — [2]) P. Pascal, C. R. **180**, 664, 1925. — [3]) S. S. Bhatnagar u. R. N. Mathur, Phil. Mag. 8, 1041, 1929. — [4]) Ullmann, Dictionary of Applied Chemistry by Thorpe 1, S. 347. — [5]) Graebe u. Liebermann, Ann. d. Chem. Suppl. **7**, 264, 1870. — [6]) Orndorff u. Cameron, Amer. Chem. Journ. **17**, 666, 1895. — [7]) A. Jena, Ann. d. Chem. **155**, 89, 1870. — [8]) Dumas, Watts Dictionary of Chemistry, Bd. 1, S. 24. — [9]) Bruhl, ebenda, S. 24.

Tabelle 2.

| Substanz | Spezifische diamagnetische Suszeptibilitäten: $-\chi \cdot 10^6$ | |
|---|---|---|
| | Unsere Werte | Werte aus International Critical Tables |
| (1) Anthracen | 0,726 | 0,726 |
| Dianthracen | 0,574 | |
| Aceton | 0,583 | 0,581 |
| Diaceton-Alkohol | 0,539 | |
| (2) Benzaldehyd | 0,591 | 0,573 |
| Benzylbenzoat | 0,566 | |
| Benzoin | 0,554 | |
| Furfurol | 0,498 | 0,492 |
| Furoin | 0,456 | |
| Acetylcyanid | 0,481 | |
| Diacetyldicyanid | 0,46 | |

(1) Wahre Polymere. — (2) Kondensierte Polymere.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß einige unserer Versuchsdaten mit denjenigen, die in den International Critical Tables gegeben sind, gut übereinstimmen.

*Diskussion der Versuchsergebnisse.* Aus den in Tabelle 2 mitgeteilten Ergebnissen geht deutlich hervor, daß die spezifische diamagnetische Suszeptibilität $\chi$ eines Polymers immer kleiner ist, als die der ursprünglichen Substanz. Dianthracen und Diacetylcyanid sind wahre Polymere von Anthracen und Acetylcyanid. Trotzdem beträgt die diamagnetische Suszeptibilität des Dianthracens ($-0{,}574 \cdot 10^{-6}$) etwa 20% weniger als die des Anthracens ($-0{,}726 \cdot 10^{-6}$). Auch Diacetyldicyanid ist um 5% weniger magnetisch als Acetylcyanid. Dagegen gehören Diacetonalkohol, Furoin usw. zur Klasse der kondensierten Polymere, und es ist wegen der bei der Vereinigung der Moleküle stattfindenden Umgruppierung der Atome schwierig, anzugeben, wieviel des beobachteten Effektes auf Polymerisation und wieviel auf der Atomumordnung beruht. Sieht man sich jedoch jedes Paar sorgfältig an, so findet man, daß das Polymer stets weniger magnetisch ist als die Ausgangssubstanz. Wir haben schon die Beobachtungen von Soné und Pascal erwähnt. Nach Pascal nimmt die spezifische diamagnetische Suszeptibilität der Natriummetaphosphate stark mit zunehmender Polymerisation ab. Unsere Ergebnisse bilden daher eine gute Stütze der Pascalschen Beobachtungen. Nach Soné dagegen ist bei paramagnetischem Stickstoffdioxyd ($NO_2$) das Polymer $N_2O_4$ stark diamagnetisch. Polymerisation verursacht also hier eine Abnahme des Paramagnetismus, oder mit

anderen Worten eine Zunahme des Diamagnetismus. Nun ist aber bekanntlich jedes Atom oder Molekül mit ungerader Elektronenzahl ausnahmslos paramagnetisch, während solche mit gerader Anzahl im allgemeinen diamagnetisch sind, weil im letzteren Falle die Elektronen sich gegenseitig kompensieren können und das Atom oder Molekül als Ganzes kein magnetisches Moment hat. Nun hat ein $NO_2$-Molekül 23 (7 + 16) Elektronen; es ist mit andern Worten ein ungerades Molekül. Ein $N_2O_4$-Molekül dagegen hat 46 Elektronen und ist ein gerades Molekül. Die Polymerisation von $NO_2$ zu $N_2O_4$ führt also auch zu der Umwandlung eines ungeraden Moleküls in ein gerades. Dies ist der spezielle Grund dafür, daß bei paramagnetischem $NO_2$ das $N_2O_4$ diamagnetisch wird. Ein organisches Molekül ist im allgemeinen gerade und es kann daher bei der Polymerisation keine Umwandlung von ungerade in gerade stattfinden. Daher kann nur die Untersuchung derartiger Moleküle ein Bild von dem wahren Einfluß der Polymerisation auf die diamagnetische Suszeptibilität liefern.

Ferner wird nach Pascal die molare Suszeptibilität $\chi_M$ einer organischen Verbindung durch die Gleichung

$$\chi_M = \Sigma a \chi_A + \lambda$$

gegeben, wo $a$ die Anzahl Atome mit der atomaren Suszeptibilität $\chi_A$ ist und $\lambda$ eine konstitutive Konstante, die von der Art der Bindung zwischen den Atomen abhängt. Die Werte der Benzol- und Naphthalinbindung sind von Pascal zu — 1,5 bzw. — 6,3 bestimmt worden. Benutzen wir zur Berechnung unseren $\chi$-Wert für Anthracen, so erhalten wir für das $\lambda$ dieser Verbindung — 11. Nun hat ein Naphthalinmolekül zwei aneinander kondensierte Benzolringe, während ein Anthracenmolekül deren drei hat. Es ist klar, daß der Betrag von $\lambda$ um ungefähr 4,5 für jeden neuen in ein Molekül kondensierten Benzolring zunimmt.

*Lahore*, University Chemical Laboratories, University of the Punjab.

# Über Herstellung und Ausmessung von Adsorbensoberflächen.

Von **F. Durau** und **G. Tschoepe** in Münster (Westf.).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1936.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, nach dem Adsorbensoberflächen von einwandfreier Beschaffenheit hergestellt werden können, indem geschmolzene Salze und Metalle durch Düsen mit Hilfe eines Stickstoffüberdrucks von mehreren Atmosphären hindurchgedrückt werden und in einer Stickstoffatmosphäre zu Fäden bzw. Kugeln erstarren. Die Art der Erzeugung spricht dafür, daß die Oberflächen der Fäden bzw. Kugeln eine gleichmäßigere Beschaffenheit besitzen als die durch Fräsen und Zersägen von Metallen oder durch Pulvern von Salzen gewonnenen Oberflächen. Während die nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk bestimmte Oberfläche von $PbCl_2$-Kugeln wesentlich größer als die geometrisch ausgemessene gefunden wurde, ist es sehr wahrscheinlich, daß die wahre Oberfläche von Metallfäden bzw. -kugeln sich nicht wesentlich von der geometrisch bestimmten unterscheiden wird.

In einer Reihe von Abhandlungen[1]) sind die Gründe dargelegt worden, die gegen die Verwendung poröser Adsorbentien wie Kohle, Kieselsäuregel, reduzierte und ausgefällte Metallpulver sprechen. Adsorptionsmessungen an Oberflächen, die in physikalischer und chemischer Hinsicht definiert sind, zeigen dagegen einfache und übersichtliche Verhältnisse. Während unter Stickstoff hergestellte Oberflächen aus $NaNO_3$, $CdCl_2$ und $NaCl$ dieses Gas rein adsorbieren und das Adsorptionsgleichgewicht sich augenblicklich einstellt, bildet es sich, falls die Salzpulver der Luft ausgesetzt worden sind, nach einer mehr oder minder langen Zeit aus; dazu ist der Betrag der aufgenommenen $N_2$-Menge größer. Es konnte weiter gezeigt werden, in welch starkem Maße Spuren von Wasser den Verlauf der mit $C_6H_6$, $C_6H_{14}$ und $CH_3COCH_3$ aufgenommenen Adsorptionsisothermen in qualitativer und quantitativer Hinsicht verändern können[2]). Beispiele werden in den oben erwähnten Abhandlungen gegeben, in denen die Frage des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit auf die Adsorption diskutiert wird und in denen Verfahren ausgearbeitet wurden, Adsorbenspulver im Hochvakuum unter Stickstoff oder in einem Edelgase zu erzeugen. Durau und Horn (l. c.) haben eine Methode beschrieben, mit der man aus im

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928; ZS. f. phys. Chem. (A) **156**, 195, 210, 1931; F. Durau u. C. H. Teckentrup, Ann. d. Phys. **12**, 927, 1932; F. Durau u. H. Franssen, ZS. f. Phys. **89**, 756, 1934; F. Durau u. A. Horn, ebenda **98**, 198, 1935. — [2]) F. Durau u. G. Tschoepe, Naturwissensch. **24**, 156, 1936.

Hochvakuum geschmolzenen Salzen Pulver im Hochvakuum selbst oder unter einem bestimmten Gase herstellen kann, ohne daß das Salz zwischen dem Schmelzen und dem Pulver mit der Luft in Berührung kommt. Größere Schwierigkeiten waren bei der Erzeugung von Metallpulvern unter Stickstoff zu überwinden. Während bei der von Durau und Teckentrup konstruierten Sägeapparatur die Luft wegen der Nichtevakuierbarkeit der Apparatur durch $N_2$ verdrängt werden mußte, lieferten Apparaturen, denen das von Durau und Franssen verwandte Fräsprinzip zugrunde lag, eine zu geringe Ausbeute an Pulver. Diese Mängel wurden durch eine Neukonstruktion, über die Durau demnächst berichten wird, behoben, die auf Hochvakuum evakuiert werden kann und mit der sich, nachdem die Apparatur mit $N_2$ gefüllt ist, sowohl harte wie weiche Metalle pulvern lassen.

Infolge der gewaltsamen Zerstörung der kompakten Salze oder Metalle können die so erzeugten Oberflächen nicht als ideal bezeichnet werden, obwohl durch die Herstellung in einem indifferenten Gase viel gewonnen ist, da die Oberfläche nur aus Adsorbensatomen bzw. -Molekülen besteht und die vollständige Gasfreiheit und weitgehende Befreiung von festen Verunreinigungen z. B. beim Cd nachgewiesen ist. Während für die Untersuchung der Adsorption Oberflächen von regelmäßiger und stets gleicher Anordnung der Gitterbausteine wünschenswert wären, werden die nach den oben erwähnten Methoden gewonnenen Oberflächen gleichsam mit Gitterstörungen übersät sein und aus Teiloberflächen mit verschiedenartiger Anordnung der Gitterbausteine bestehen, selbst wenn man von den infolge der Kohäsionskräfte sich ausbildenden Spalten in der Oberfläche absieht, die kaum zu vermeiden sein werden, falls man die Adsorption an großen Oberflächen zu untersuchen gezwungen ist. Wenn man auch auf die Erzeugung einer großen „idealen" Oberfläche wird verzichten müssen, so ist es immerhin zu erstreben, die Adsorption an Oberflächen von möglichst gleichmäßiger Beschaffenheit zu untersuchen. Da infolge einer verschiedenartigen Herstellung der Adsorbentien aus einem bestimmten Stoffe die Adsorption an Oberflächen verschiedener Beschaffenheit gemessen werden kann, läßt sich vor allem die Frage in Angriff nehmen, wie sich der Einfluß der ausgezeichneten Stellen der Oberfläche, die man mit den Namen Gitterstörungen, aktive Stellen usw. bezeichnet, geltend macht. Neben der Herstellung von einwandfreien Adsorbensoberflächen von möglichst gleichmäßiger Beschaffenheit wird in dieser Abhandlung[1]), die noch wichtigere

[1]) Auszug aus einer Dissertation, die der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster vorgelegt wurde.

Aufgabe bearbeitet, die Oberflächengröße[1]) des pulverförmigen Adsorbens zu bestimmen, um bei bekanntem Flächenbedarf eines Adsorptivmoleküls die prozentuale Bedeckung des Adsorbens zu berechnen und die immer noch als ungelöst zu betrachtenden Fragen nach der Struktur der Adsorptionsschicht und der Reichweite der Adsorptionskräfte in Angriff zu nehmen. Besteht Proportionalität zwischen der Dichte $n$ und der adsorbierten Gasmenge $a$, so läßt sich bei bekannter Oberfläche $O$ die Dicke der Adsorptionsschicht $d$ und die Adsorptionswärme $\varphi$ nach der Gleichung[2]) $a = O \cdot d \cdot e^{\varphi/RT} \cdot n$ berechnen, in der noch $R$ die allgemeine Gaskonstante und $T$ die absolute Temperatur ist. Diese Fragen werden in abgeschlossenen bzw. in Gang befindlichen Untersuchungen[3]), bei denen die in der vorliegenden Abhandlung hergestellten und ausgemessenen Adsorbensoberflächen verwandt wurden, behandelt werden, um, worauf Hückel (l. c.) in seiner Monographie hinweist, „Versuche von der Art der Langmuirschen (bei bekannter Oberfläche) bei einer größeren Reihe von Temperaturen (und geringen Drucken) auszuführen." Während Langmuir[4]) seinen Rechnungen die geometrisch ausgemessene Oberfläche, die infolge der molekularen Rauhigkeit kleiner als die wahre Oberfläche ist, zugrunde legt, wurde bei Verwendung von Bleichlorid als Adsorbens die Oberfläche der erzeugten Bleichloridkugeln geometrisch ausgemessen und nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk[5]) bestimmt.

*Beschreibung der Versuchsapparatur.* Über das Verfahren, das der in Fig. 1 gezeichneten Apparatur zur Erzeugung von Oberflächen mit möglichst gleichmäßiger Oberflächenbeschaffenheit zugrunde liegt, ist schon vorgetragen worden[6]). Es besteht darin, daß Pb, Sn, Zn, Cd, Bi, Woodsches Metall, $NaNO_3$, $KNO_3$, $CdCl_2$ und $PbCl_2$ in einem Durobaxglasrohr geschmolzen und durch einen Überdruck von mehreren Atmosphären durch Düsen von genügend kleinem Durchmesser hindurchgepreßt werden, wobei bei Metallen Fäden oder Kugeln, bei Salzen Kugeln erhalten werden und die Erstarrung unter Stickstoff erfolgt, so daß die Oberflächen nicht mit der Atmosphäre in Berührung kommen.

---

[1]) Eine Übersicht über die Methoden gibt Mc Bain, The Sorption of Gases and Vapours by Solids, London 1932; ferner O. Blüh u. N. Stark, Die Adsorption, Braunschweig 1929; H. Dohse u. H. Mark, Leipzig 1933; E. Hückel, Adsorption u. Kapillarkondensation, Leipzig 1928. — [2]) E. Hückel, l. c. — [3]) F. Durau u. G. Tschoepe, l. c. und weitere Untersuchungen. — [4]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1386, 1918. — [5]) F. Paneth u. W. Vorwerk, ZS. f. phys. Chem. **101**, 445, 1922. — [6]) F. Durau, Verh. d. D. Physik. Ges. **14**, 24, 1933.

Das Glasrohr $R$, in dem das Salz bzw. Metall mit Hilfe des elektrischen Ofens $O$ geschmolzen wurde — der Schmelzvorgang konnte durch zwei gegenüberliegende Fenster aus Glimmer verfolgt werden —, besaß in seinem unteren Ende eine kreisförmige Öffnung, deren Durchmesser bei den einzelnen Versuchen 0,08 bis 0,16 mm betrug. Während in den von Durau, Rogge und Wittenbrink angestellten orientierenden Versuchen Kapillarrohrstücke in das Rohr $R$ eingeschmolzen wurden, deren Länge nicht einen gewissen Betrag unterschreiten konnte, jedoch möglichst kurz sein mußte, wurden in dieser Untersuchung die Öffnungen durch Herauslösen eingeschmolzener Pt-Drähte erzeugt; die Länge der Öffnungen betrug Bruchteile eines mm. Vor dem Einbau des Schmelzrohres $R$ wurde durch Anschluß an die Wasserleitung festgestellt, ob der aus der Düse herauskommende Wasserstrahl die Richtung der Achse des Schmelzrohres besaß. Bei einigen orientierenden Versuchen wurde ein Schmelzrohr aus Metall verwandt, das unten durch ein zwischen zwei Metallplatten gepreßtes Düsenplättchen aus Edelmetallen mit einer genügend feinen Durchbohrung[1]) verschlossen und als brauchbar gefunden wurde, wobei es als ein Nachteil anzusehen ist, daß der Schmelzvorgang nicht direkt beobachtet werden kann. Das Schmelzrohr $R$ war mit seinem oberen Ende in der Einstellvorrichtung $E$ eingesetzt, mit der man es in eine derartige Stellung bringen konnte, daß die Fäden bzw. Kugeln beim Herunterfallen nicht an die Wandungen des Fallrohres $C$ anschlugen. Die Einstellvorrichtung $E$ bestand aus dem Federungskörper $U$

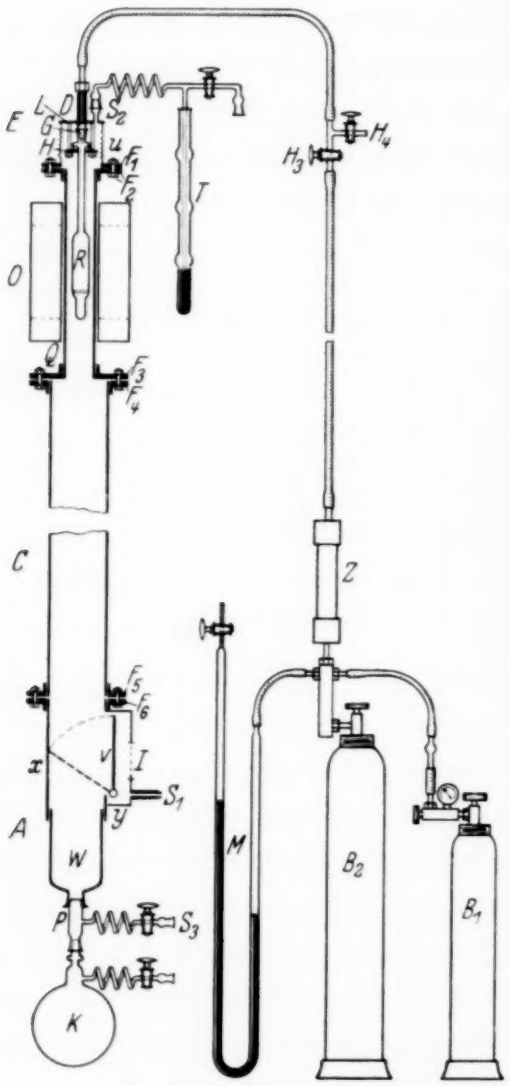



Fig. 1.

[1]) Eine Golddüse und die Durchbohrung für die Düsenplättchen wurden in entgegenkommender Weise von Herrn Eilfeld, Grobzig (Anhalt) unentgeltlich zur Verfügung gestellt, wofür bestens gedankt sei.

aus Tombak mit einem Durchmesser von 8 cm, an dessen unterem Ende ein Flansch $F_1$ angelötet war, während sein oberes Ende durch eine eingelötete Metallplatte $L$ verschlossen wurde. An den Schliff $S_2$ wurde ein Quecksilber-Sicherheitsventil $T$ angesetzt, über dessen Bedeutung weiter unten die Rede sein wird. Auf das untere Ende des in das Schmelzrohr $R$ hineinragenden Messingrohres $D$, das in die Metallplatte $L$ eingelötet war, wurde der Gummistopfen $G$ geschoben, der in das Schmelzrohr $R$ paßte. Ein vakuumdichter Abschluß des oberen Endes des Schmelzrohres wurde dadurch erreicht, daß das Schmelzrohr mit Hilfe einer Ringscheibe $H$, die gegen die Ausbuchtung des Schmelzrohres drückte, unter Zwischenlegung eines Gummiringes durch Muttern in den Gummistopfen hineingepreßt wurde. Die Ringscheibe $H$ wurde in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Weise durch drei in die Metallplatte $L$ eingelötete runde, mit Schraubengewinde versehene Stangen geführt und durch Muttern befestigt. Durch eine einfache nicht eingezeichnete Vorrichtung konnte die Stellung des Schmelzrohres infolge des Einbaues des Federungskörpers $U$ rasch eingestellt und festgehalten werden. Ein Druckschlauch, der auf das obere Ende des Messingrohres $D$ mit Hilfe einer Verschraubung befestigt war, stellte die Verbindung zwischen dem Schmelzrohr $R$ und der ein Fassungsvermögen von 40 Liter besitzenden Bombe $B_2$ her. Da dieses Volumen groß gegenüber der Volumenveränderung im Schmelzrohr beim Herauspressen des Metalls bzw. des Salzes war, blieb der Druck während des Versuchs konstant, was zur Erzeugung gleichmäßiger Fäden erforderlich war. Durch den Hahn $H_3$ wurde das Schmelzrohr von der Bombe getrennt, während der Hahn $H_4$ die Verbindung mit der Atmosphäre herstellte. Der mit $CaCl_2$ gefüllte Messingzylinder $Z$ diente zum Trocknen des aus der Bombe $B_1$ entnommenen Stickstoffs von einer Reinheit von 99,8%; der mehrere Atmosphären betragende Druck konnte an dem Manometer $M$ abgelesen werden. Der an dem Federungskörper $U$ befindliche Flansch $F_1$ wurde unter Zwischenlegen eines Bleiringes als Vakuumdichtung an den am oberen Ende des eine Länge von 1 m und einen Durchmesser von 70 mm besitzenden Supremaxrohres $Q$ angekitteten Flansch $F_2$ angeschraubt; der am unteren Ende des Rohres $Q$ angekittete Flansch $F_3$ wurde unter Zwischenlegen eines Bleiringes an den Flansch $F_4$ angeschraubt, in den das 2,5 m lange und einen Durchmesser von 12 cm besitzende Kupferrohr $C$ als Fallstrecke eingelötet war. Bei dieser Länge hatten die Fäden bzw. Kugeln, die durch das Hindurchpressen von geschmolzenem Salz oder Metall durch die Düsenöffnung des Schmelzrohres $R$ erzeugt wurden, die Möglichkeit, längs eines genügend langen Fallweges zu erstarren und sich abzukühlen.

Die Auffang- und Umfüllvorrichtung $A$, die über die Flansche $F_5$ und $F_6$ mit dem Kupferrohr $C$ der Fallstrecke verbunden war, war so konstruiert, daß die Vorgänge beim Auffangen und Umfüllen der gewonnenen Adsorbentien beobachtet werden konnten. An das Kupferrohr $X$ war seitlich ein Kasten $Y$ angelötet. Durch Drehen eines Kernschliffes konnte der Fallweg durch die Verschlußklappe $V$ verschlossen werden. Dies war erforderlich, um die beim Schmelzen herunterfallenden Salz- bzw. Metalltropfen aufzufangen. Erst wenn durch das vakuumdicht eingekittete Beobachtungsfenster $J$ festgestellt wurde, daß gleichmäßige Kugeln bzw. Fäden sich ausbildeten, wurde die Verschlußklappe $V$ in den seitlich an das Kupferrohr angelöteten Kasten $Y$ hineingeschwenkt, so daß das Adsorbens in die in das Kupferrohr $X$ eingekittete Glasflasche $W$ ohne Boden, deren Hals mit einem genügend weiten Normalschliff versehen war, gelangen konnte. Unter Zwischenschaltung des Stickstoffzuführungsstücks $P$ wurde die Verbindung mit dem Auffangkolben $K$ hergestellt, dessen Konstruktion aus der Zeichnung ersichtlich ist. Die über den Metallschliff $S_1$ auf einen Druck kleiner als $10^{-3}$ mm Hg evakuierbare Apparatur blieb selbst während der mehrere Wochen dauernden Prüfung vakuumdicht. Durch zahlreiche Vorversuche wurde festgestellt, in welcher Weise sich die Größe und Länge der Düsen des Schmelzrohres, der Druck und die Temperatur des geschmolzenen Stoffes auf die Erzeugung der Fäden und Kugeln äußerten. Die dabei gemachten Erfahrungen sind bei den Versuchen mit Cd und $PbCl_2$ verwertet worden und werden zweckmäßigerweise dort dargelegt.

*Versuche mit Cadmium.* Obwohl Cd für den Ausbau des Verfahrens kein geeigneter Stoff ist — es scheint, daß die Methode um so sicherer zum Ziele führt, je geringer die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbens und dem Glas ist —, wurde es benutzt, weil es sich durch Destillation im Vakuum vollständig entgasen läßt und im festen und selbst im geschmolzenen Zustande $N_2$ weder löst noch mit ihm reagiert, wie von Durau, Ilse und Krächter nachgewiesen worden ist. Dies ist für die Erzeugung einwandfreier Oberflächen unbedingt erforderlich, da die Fäden bzw. Kugeln unter $N_2$ erzeugt werden.

Bei der von Durau und Ilse durchgeführten Reinigung wurden Cd-Stangen mit Benzol und mit Methylalkohol gewaschen und anschließend im Vakuum in einem Rohr, das sich in einem zweiten befand, geschmolzen, um ölartige[1]) und andere leichtflüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Dieses vakuumgeschmolzene Cd wurde aus einem Rohrstutzen, der seitlich

[1]) A. Raters, Dissertation Münster 1936.

an ein Glasrohr angeschmolzen wird, in letzteres langsam im Vakuum destilliert, wobei in der nicht destillierten Restmenge die festen Verunreinigungen zurückblieben. Beim Niederschmelzen dieses destillierten Cd wurden keine Gase mehr abgegeben.

Nach Einfüllen dieses so gewonnenen Cd in das Schmelzrohr $R$ und nach Feststellung der Dichtigkeit der in Fig. 1 gezeichneten Apparatur wurde sie mit Stickstoff gefüllt, der durch weitere Reinigung eines einen Reinheitsgrad von 99,8% besitzenden $N_2$ mit einer früher beschriebenen Apparatur[1]), bei der jedoch die einzelnen Teile durch Schliffe verbunden wurden, so daß sie auf Hochvakuum evakuiert werden konnte, gewonnen wurde. Während der Erzeugung der Fäden wurde die Stickstoffzufuhr unterbrochen. Der durch das Erhitzen sich einstellende Überdruck in der Apparatur konnte durch das Ventil $T$ entweichen.

Sobald das Cd vollständig geschmolzen war — die Temperatur des geschmolzenen Cd durfte nur wenig höher als die Schmelztemperatur sein —, wurde das flüssige Metall nach Abstellen des Ofens $O$ und Öffnen des Hahnes $H_3$ mit einem als geeignet nachgewiesenen Druck von 2,9 Atm. durch die Düse des Schmelzrohres gepreßt, wobei gegebenenfalls die Ausströmrichtung des Metalls durch die Einstellvorrichtung $E$ geregelt wurde. War die Ausbildung eines gleichmäßigen Fadens durch das Beobachtungsfenster $J$ der Auffangvorrichtung $A$ festgestellt worden, so wurde die Verschlußklappe $V$ geöffnet, so daß die Fäden sich in der Flasche $W$ sammeln konnten.

Auf Grund von Erfahrungen scheint es möglich zu sein, Cd-Fäden bis zu Mengen von 1 kg in einem Arbeitsgange zu erzeugen. Sonst muß man den Arbeitsvorgang wiederholen, indem man durch geeignete Arbeitsweise erreicht, daß die schon erzeugten Fäden nur mit $N_2$ in Berührung kommen. Nach Abnahme der Einstellvorrichtung $E$ wurde durch einen genügend starken Stickstoffstrom, der durch den Schliff $S_3$ eingeleitet wurde, ein Eindringen von Luft verhindert, ein neues mit Cd gefülltes Schmelzrohr sodann eingebaut und die beim Aufsetzen der Einstellvorrichtung etwa hineingedrungene Luft über den Schliff $S_2$ verdrängt. Indem zuerst noch durch den Schliff $S_3$ weiter Stickstoff eingelassen wurde, damit die im oberen Teil der Apparatur befindlichen Gase nicht zu den Fäden gelangen konnten, wurde die Apparatur über den Schliff $S_1$ evakuiert und nach Ausspülen und abermaligem Füllen mit Stickstoff erneut Fäden hergestellt. Mitunter war es möglich, dasselbe Schmelzrohr nach Reinigen der Düse

[1]) F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

abermals zu verwenden. Nur mit großer Umsicht war die schwierige Aufgabe zu lösen, die Cd-Fäden in das Adsorptionsgefäß zu bringen. Diese Schwierigkeiten wurden mit Hilfe der in Fig. 2 gezeichneten Umfüllvorrichtung zu beheben versucht. Unter einem kräftigen Stickstoffstrom wurde die Auffangvorrichtung $A$ durch Lösen des Flansches $F_6$ von dem Fallrohr $C$ der Fig. 1 gelöst und nach Senken der Auffangvorrichtung um etwa 1 cm die kreisrunde plangeschliffene Eisenplatte $E$ zwischen die beiden Flansche geschoben und auf die Auffangvorrichtung geschraubt. Die seitwärts schwenkbare Auffangvorrichtung wurde um 90° gedreht, worauf sofort die zum Füllen des Adsorptionsgefäßes $G$ dienende Stange $St$, die in einem Kugelgelenk $K$ bewegt werden konnte, auf die Verschlußplatte $E$ geschraubt wurde. Vor der Herstellung der Cd-Fäden war statt des in Fig. 1 gezeichneten Auffangkolbens $K$ das in Fig. 2 gezeichnete Adsorptionsgefäß $G$ angesetzt worden, in das mittels der gabelförmigen Spitze der Stange $St$ kleinere Mengen der Cd-Fäden durch die nur zur Hälfte gefetteten Schliffe $S_5$ und $S_6$ gestoßen wurden. Nach der Füllung des Adsorptionsgefäßes $G$ wurde unter gleichzeitigem Einströmen von $N_2$ über den Schliff $S_3$ ein Glasstab in den Hals des Adsorptionsgefäßes hineingeführt, um das tote Volumen im Adsorptionsgefäß zu verkleinern. Der Schliff $S_5$ wurde mit einem Gegenschliff und Hahn unter längerem Verdrängen der in diesem Teil vorhandenen Luft verschlossen und die Menge der Cd-Fäden durch Wägung bestimmt. Nach Ansetzen des Adsorptionsgefäßes $G$ an die Adsorptionsapparatur wurde das Adsorbens in geeigneter Weise evakuiert, so daß die in der Nähe des Schliffes des Adsorptionsgefäßes befindlichen, etwa eingedrungenen Gase nicht zum Adsorbens gelangen konnten.

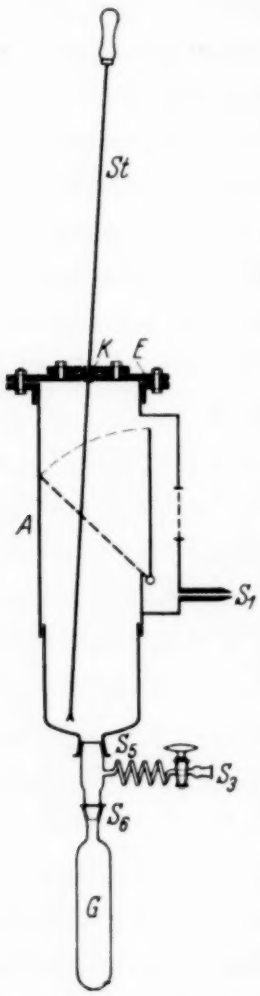


Fig. 2.

Sehr viel einfacher ist das Umfüllen des Adsorbens in das Adsorptionsgefäß, wenn statt der Fäden Kugeln erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß bei Kugeln der tote Raum im Gegensatz zu dem bei Fäden klein und damit die Meßgenauigkeit größer ist. Um die Voraussetzungen zu einer Herstellung von Cd-Kugeln zu untersuchen, wurde ein höherer Druck als 2,9 Atm., etwa 4 bis 5 Atm., verwandt, wobei Fäden von nicht überall gleichem Durchmesser erhalten wurden. Bei einer weiteren

Steigerung des Druckes bis zu 6 Atm. entstanden kleine Cd-Kugeln, die durch dünne Metallfäden aneinandergereiht waren. Ähnliche Beobachtungen wurden gemacht, als das Cd bei verschiedenen Temperaturen durch die Düse gepreßt wurde. Bei einem Überschreiten der Schmelztemperatur um mehr als 100° und bei Anwendung eines Druckes von 3 und mehr Atmosphären wurden Kugeln erhalten. Da beim Hindurchpressen größerer Metallmengen die Gefahr einer Verstopfung der Düse bestand, wurden in die Schmelzrohre Sinterplatten[1]) eingeschmolzen, die feste Verunreinigungen von der Düse fernhielten. Die Sinterplatten bewährten sich selbst bei Drucken von 5,5 Atm. und Temperaturen bis 630°. Bei höheren Drucken und Temperaturen wurden keine Versuche angestellt. Bei einer Probe der erzeugten Cd-Kugeln wurde durch Auszählen und Wägen festgestellt, daß 11400 Kugeln auf 1 g kamen. Trotz einer Reihe von Versuchen, die jedoch nicht als abgeschlossen betrachtet werden können, ist es bis jetzt nicht gelungen, mehrere kg Cd-Kugeln zu erzeugen. Vielleicht sind die Schwierigkeiten dadurch bedingt, daß eine Wechselwirkung zwischen Glas und Cd stattfindet. Da diese beim $PbCl_2$ nicht vorhanden ist, lassen sich, wie gleich weiter unten beschrieben wird, aus diesem Salz mit Leichtigkeit beliebig große Mengen Kugeln erzeugen. Ferner sprechen Beobachtungen dafür, daß Spuren von Verunreinigungen im Metall und das Vorhandensein geringer Mengen Sauerstoff und anderer reaktionsfähiger Gase in dem Stickstoff der Versuchsapparatur auf die Erzeugung der Fäden und Kugeln Einfluß haben. Einige zur Orientierung angestellte Versuche mit Pb, Zn, Sn, Bi und Woodschem Metall ergaben gut ausgebildete Fäden. Bei einigen Metallen wurden Kugeln erhalten. Die Beobachtung, daß bei diesen Metallen das Verfahren der Herstellung von Fäden und Kugeln sich besser bewährt hat, kann noch nicht als bündig angesehen werden, da die Versuche nicht systematisch durchgeführt wurden.

Da durch Versuche der Nachweis erbracht wurde, daß $N_2$ selbst im flüssigen Cd sich nicht löst und von geschmolzenem Metall auch nicht chemosorbiert wird, so ist es als gesichert anzunehmen, daß die unter $N_2$ erzeugten Fäden und Kugeln Oberflächen besitzen, auf deren einwandfreie Beschaffenheit der in der Apparatur vorhandene Stickstoff keinen Einfluß hat. Zieht man die Art der Herstellung der Fäden und Kugeln in Betracht,

[1]) Bei den Cd-Versuchen wurden Sinterplatten der Bezeichnung G 2, G 3 und G 4 verwandt. Das geschmolzene Cd lief schon bei Anwendung eines mäßigen Überdruckes durch die Poren der Sinterplatte hindurch, so daß geschmolzene Metalle auf diese Weise von festen Verunreinigungen befreit werden können. Das Glaswerk Schott u. Gen. stellte die Sinter zu einem ermäßigten Preise zur Verfügung, wofür bestens gedankt sei.

so ist die Annahme berechtigt, daß die Oberfläche eine an allen Stellen gleichmäßige Beschaffenheit besitzt, da der Erstarrungsvorgang der flüssigen Oberfläche sich stets in derselben Weise abspielt. Sollte noch die Wand der Düse beim Ausströmen des Metalls mit einer anhaftenden Metallschicht bedeckt sein, so kommt die Oberfläche der Fäden und Kugeln mit keinem festen Fremdkörper in Berührung.

Der aus 159 Durchmesserbestimmungen gewonnene Mittelwert betrug 0,0875 mm und unterschied sich nur bei wenigen Bestimmungen um die maximale Abweichung von 0,0016 mm. Aus dem Mittelwert und dem Gesamtgewicht der in das Adsorptionsgefäß der Fig. 2 eingefüllten Fäden wurde mit Hilfe des spezifischen Gewichts die Gesamtlänge der Fäden zu 5890 m und die Oberfläche bei Vernachlässigung der durch Zerreißen entstandenen Querschnitte zu 1,62 $m^2$ berechnet. Bei Betrachtung der Cd-Fäden unter einem Mikroskop erschienen diese bei 312facher Vergrößerung als glatt, während die Oberfläche der Kugeln auf Grund einer Beobachtung unter dem Mikroskop aus ebenen Kristallflächen bestand, so daß wir eigentlich nicht von Kugeln sprechen dürfen. Berücksichtigen wir die Ergebnisse der unten zitierten Arbeiten, so werden sich die wahren Oberflächen nicht wesentlich von den geometrisch ausgemessenen unterscheiden, was jedoch endgültig durch Versuche entschieden werden müßte. Nach einer von Bowden, Rideal, Mc Aulay, Mellor und O'Connor[1]) entwickelten Methode ergab sich, daß aus flüssigem Gallium und Woodschem Metall erstarrte, nicht weiter bearbeitete Oberflächen 1,7- bzw. 1,2mal so groß waren wie die geometrisch ausgemessenen. Die wahre Oberfläche einer glänzenden Platinfolie war 2,2mal so groß wie die geometrisch bestimmte[2]). Erbacher[3]) findet, daß die Oberfläche von Metallen nach einem Polieren etwa 1,7mal und nach einem Schmirgeln 2,5mal größer ist als die geometrisch ausgemessene. Auch die auf S. 162 beschriebenen Lösungsversuche an Zink sprechen dafür, daß die nach dem in dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren hergestellten geometrisch ausgemessenen Oberflächen sich nicht wesentlich von den wahren unterscheiden werden. Die Existenz der Kristallite weist auf die Möglichkeit hin, die in der Einleitung gestellte Forderung, Adsorptionsmessungen an Oberflächen mit

[1]) E. P. Bowden u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 59, 80, 1928; A. L. Mc Aulay u. D. P. Mellor, Nature **122**, 170, 1928; E. P. Bowden, ebenda, S. 647; Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 446, 1929; E. P. Bowden u. F. A. O'Connor, ebenda **128**, 317, 1930. — [2]) Entnommen aus einer Tabelle in Mc Bain, The Sorption of Gases and Vapours by Solids, London 1932, S. 341, in der weitere Zahlenwerte zu dieser Frage angegeben sind. — [3]) O. Erbacher, ZS. f. phys. Chem. (A) **163**, 215, 1933.

gleichmäßiger Anordnung der Gitterbausteine anzustellen, zu erfüllen, während durch Fräsen und Zersägen erzeugte Cd-Pulver Oberflächen verschiedener Art besitzen werden, die dazu mit Gitterstörungen bedeckt sind.

*Herstellung von Bleichloridkugeln.* Das von Durau und Horn[1]) entwickelte Verfahren zur Befreiung der Salze von festen und gasförmigen Verunreinigungen läßt sich für $PbCl_2$ wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht anwenden. Da die Bleichloridkugeln als Adsorbens verwandt werden sollten, wurde das $PbCl_2$, um der Forderung nach einem in physikalischer und chemischer Hinsicht einwandfreien Adsorbens zu erfüllen, mit der in Fig. 3 dargestellten Apparatur gereinigt, mit der auch die nicht in Wasser löslichen festen Verunreinigungen, die zu einem Verstopfen der Düse führen konnten, entfernt wurden. Um die gasförmigen Verunreinigungen zu entfernen, wurde das $PbCl_2$ im Hochvakuum geschmolzen. In dem Rohr *A* mit dem Sinter *B*[2]), der durch konz. HCl und anschließendes Hindurchlaufenlassen von auf 100° erhitztem Wasser gereinigt worden war, wurde in das mit Hilfe des Ofens *C* auf 80° erwärmte destillierte Wasser festes $PbCl_2$ geschüttet. Die durch die Sinterplatte *B* fließende gesättigte Lösung wurde in dem Kolben *D*, dessen Rohr *E* in die Glasglocke *F* hineingeschoben wurde, so daß kein Staub hineindringen konnte, aufgefangen. Nach Abkühlung der Lösung mit Hilfe des Wasserbades *G* und Auskristallisieren des Salzes floß die Lösung von selbst oder nach einem geringen Anheben des Kolbens *D* durch das Überlaufrohr *H* in den 50 Liter fassenden Ballon *J*, von dem sie von Zeit zu Zeit in den gleichfalls 50 Liter fassenden Kolben *K* gebracht wurde. Von dort konnte sie durch den Heber *L* in das Rohr *A* langsam einfließen, so daß sie sich in dem Rohr *A* erwärmte und mit $PbCl_2$ sättigte. Durch die praktisch automatische Reinigung blieben die löslichen Verunreinigungen im Wasser, während die unlöslichen durch die Sinterplatte zurückgehalten wurden.

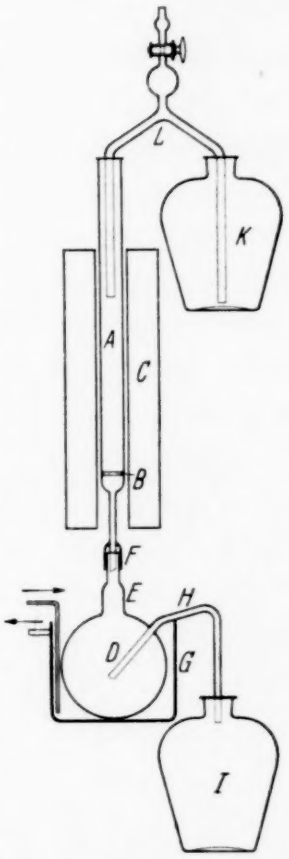


Fig. 3.

[1]) F. Durau u. A. Horn, ZS. f. Phys. **98**, 198, 1935. — [2]) Die von dem Glaswerk Schott u. Gen. bezogenen Sinter trugen die Bezeichnung 3 G 4.

4 kg dieses so gereinigten Salzes wurden in einem Kolben durch Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe, Absaugen des vorhandenen Wassers und Erhitzen auf etwa 150° getrocknet und in einem Schmelzrohr im Hochvakuum geschmolzen. Die Gasabgabe unterhalb und in der Nähe des Schmelzpunktes war so gering, daß eine Gasanalyse mit der zur Verfügung stehenden Apparatur kaum auszuführen war, dazu stammt ein Teil des freigewordenen Gases aus dem Schmelzrohr[1]). Da bei beträchtlichem Überschreiten des Schmelzpunktes das $PbCl_2$ sich zersetzt, wurde besonders sorgfältig die Temperatur nur wenig über dem Schmelzpunkt von $PbCl_2$ gehalten, der Ofen nach Beendigung des Schmelzvorganges sofort abgestellt und das Salz unter dauerndem Evakuieren erstarren lassen, wobei es beim Erkalten in Kristallstücke zerfällt, im Gegensatz zum $CdCl_2$ und anderen Salzen an der Glaswand nicht anhaftet und durch Schütteln zerkleinert werden kann, so daß die Möglichkeit besteht, Adsorbenspulver im Hochvakuum oder unter $N_2$ ohne einen Pulverstab[2]) herzustellen. Der Arbeitsgang bei der Erzeugung der Salzkugeln ist der gleiche wie der bei der Herstellung der Cd-Fäden. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Cd läßt sich aus $PbCl_2$ nach dem oben beschriebenen Verfahren in 30 bis 40 Minuten 1 kg Salz herstellen. Ebenso wie bei der Herstellung der Metalladsorbentien ist es zweckmäßig, die Düse durch eine Sinterplatte der Bezeichnung G 3 vor der Verstopfung durch feste Verunreinigungen zu schützen. Sobald das $PbCl_2$ geschmolzen war — die Schmelztemperatur wurde möglichst wenig überschritten —, wurden mit einem Druck von 4,7 Atm. die Salzkugeln erzeugt. Die in dem Kolben *K* aufgefangenen $PbCl_2$-Kugeln in einer Menge von 4 kg wurden nach gründlichem Durchmischen unter Stickstoff nach einem an anderer Stelle beschriebenen Verfahren ins Adsorptionsgefäß gebracht und Adsorptionsmessungen mit Gasen und Dämpfen angestellt, so daß demnach diese Untersuchungen an Oberflächen der gleichen Beschaffenheit angestellt worden sind[3]). Nach Versuchen von Durau und Koopmann wird $N_2$ sowohl von festem wie von flüssigem $PbCl_2$ weder gelöst noch chemisch gebunden. Mit diesem Ergebnis stehen die im hiesigen Institut angestellten Adsorptionsmessungen von $N_2$ an $PbCl_2$ im Einklang.

Orientierende Messungen zeigten, daß sich aus den Salzen $NaNO_3$, $KNO_3$ und $CdCl_2$ gleichfalls Kugeln herstellen lassen.

*Oberflächenmessungen.* Aus den Ausführungen auf S. 154 geht hervor, daß die wahren Oberflächen der Metallfäden bzw. -kugeln sich nicht wesent-

---

[1]) F. Durau, ZS. f. techn. Phys. **13**, 228, 1932. — [2]) F. Durau u. A. Horn, l. c. — [3]) F. Durau u. G. Tschoepe, Naturwissensch., l. c. Demnächst wird in mehreren Abhandlungen darüber berichtet werden.

lich von den geometrisch ausgemessenen unterscheiden werden. Unter dem Mikroskop erschien die Oberfläche als glatt. Dagegen konnten bei den $PbCl_2$-Kugeln schon mit Hilfe des Mikroskops Spalte festgestellt werden, so daß zu erwarten war, daß die wahre Oberfläche wesentlich größer war als die geometrisch ausgemessene. Dafür sprach auch die Beobachtung, daß sich im geschmolzenen $PbCl_2$ nach dem Erstarren zahlreiche Risse ausbildeten. Nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk[1]) läßt sich feststellen, in welchem Maße die wahre Oberfläche der $PbCl_2$-Kugeln größer ist als die geometrisch bestimmte, indem die Zahl der an der Oberfläche befindlichen $PbCl_2$-Moleküle bestimmt wird. Dies geschieht dadurch, daß wir eine gesättigte $PbCl_2$-Lösung bekannter Konzentration mit Thorium B, dem Isotop des Bleies, versetzen, die Konzentration des Thorium B messen, eine abgewogene Menge $PbCl_2$ in diese Lösung hineinbringen, die Verteilung der Th B-Atome auf Lösung und Oberfläche der $PbCl_2$-Kugeln abwarten, die Konzentration der Lösung an Th B nach Ausbildung dieses Verteilungsgleichgewichts messen und die Zahl der $PbCl_2$-Moleküle an der Oberfläche nach der Beziehung

$$\frac{\text{Pb Cl}_2\text{-Oberfläche}}{\text{Pb Cl}_2\text{-Lösung}} = \frac{\text{Th B ads.}}{\text{Th B gelöst}} = \frac{\text{Th B ads. in \%}}{100 - \text{Th B ads. in \%}} = q,$$

in der „$PbCl_2$-Lösung" die Zahl der in der Lösung befindlichen $PbCl_2$-Moleküle ist, berechnen und bei einer plausiblen Annahme über die Größe des $PbCl_2$-Moleküls die Oberfläche der $PbCl_2$-Kugeln bestimmen. Für die Anwendung dieser Methode wären $PbSO_4$ und $PbCrO_4$ wegen ihrer geringeren Löslichkeit an sich geeigneter als $PbCl_2$, jedoch wurde wegen ihrer Zersetzlichkeit beim Erhitzen und der Unmöglichkeit, das oben beschriebene Reinigungsverfahren anzuwenden, von ihrer Verwendung abgesehen. Hinsichtlich der Versuchsapparatur und Versuchsführung sei auf die Abhandlung von Paneth und Vorwerk und die Dissertation Vorwerk hingewiesen. Ergänzt soll noch werden, daß der Spannungsabfall von 18,3 Volt mit Hilfe eines Zweifadenelektrometers von Günther und Tegetmeier — bei dem in 60 Teile unterteilten Meßbereich wurde die Zeit des Durchganges durch die Teilstriche 50 und 40 gemessen — nach Korrektion mit dem Eigenabfall des Elektrometers, der vor und nach jedem Versuch bestimmt wurde, beobachtet wurde. Das Platinblech mit einer Oberfläche von 14,5 $cm^2$ wurde 18 und mehr Stunden im elektrostatischen Felde gegen Th Em exponiert und 20 bis 40 Minuten lang in 50 bis 100 $cm^3$ Lösung — Zeit und Menge richteten sich nach der Art des Versuchs — gebracht,

[1]) F. Paneth u. W. Vorwerk, ZS. f. phys. Chem. **101**, 445, 1922.

worauf die so gewonnene aktive Lösung mehrere Male durch die sogenannte aktive Bürette lief. Aus ihr wurden je 15 $cm^3$ zu den in den verschiedenen Pyknometern befindlichen abgewogenen Mengen von $PbCl_2$-Kugeln gegeben und anschließend zur Entfernung der zwischen den Kugeln sitzenden Luft mit der Wasserstrahlpumpe eine Zeitlang evakuiert. Genau so wurden 15 $cm^3$ derselben aktiven Lösung, die als Vergleichslösung verwandt wurde, in Pyknometer gefüllt, dieselbe Zeit evakuiert und gemeinsam mit den mit Salz gefüllten Pyknometern auf einer Schüttelmaschine mindestens 5 Minuten lang, die auf Grund der weiter unten beschriebenen Versuche zur Ausbildung des Verteilungsgleichgewichts als ausreichend festgestellt worden waren, geschüttelt. Aus jedem Pyknometer wurden zweimal je 5 $cm^3$ Lösung auf Uhrgläser gegeben, die aus einer großen Zahl ausgesucht waren und denselben Krümmungsradius und dieselbe Kalottenhöhe besaßen. Um Fehler durch Aktivitätsverluste durch Adsorption an den Glaswänden zu eliminieren, waren die Manipulationen sowohl bei der Vergleichslösung wie auch bei der Lösung, die mit dem $PbCl_2$ in Berührung gekommen war, vollständig dieselben. So wurde auch die Vergleichslösung zentrifugiert. Nach Eindampfen der auf den Uhrgläsern befindlichen Lösung — gleichzeitig wurde die Konzentration der verwandten Lösung bestimmt — wurde 10 Stunden später nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts die Aktivität bestimmt, wobei nach jeder Versuchsreihe die Aktivitätsmessung der Vergleichslösung wiederholt wurde. Die Messungen, von denen viele reproduziert wurden, wurden nach dem von Vorwerk angegebenen Verfahren korrigiert und ausgewertet. Am Schluß jeder Versuchsreihe wurden Platinblech und Glasgefäße nach der von Vorwerk angegebenen Weise gereinigt.

*Messung der Geschwindigkeit der Verteilung von* Th B *auf Lösung und Oberfläche der* $PbCl_2$*-Kugeln in Abhängigkeit von der Schüttelzeit.* Um zu entscheiden, in welcher Zeit sich das Verteilungsgleichgewicht der Th B-Atome auf Lösung und Oberfläche einstellt, wurden fünf Pyknometer mit je 14 g $PbCl_2$-Kugeln —, es war eine andere Sorte als die, an der Oberflächenmessungen mit anschließender Untersuchung der Adsorption von Gasen und Dämpfen vorgenommen wurden — $^1/_3$, 1, 4, 8 bzw. 26 Minuten geschüttelt, worauf nach dem eben beschriebenen Verfahren weiter gemessen wurde.

Nach Tabelle 1 und Fig. 4 stellt sich das Verteilungsgleichgewicht von Th B zwischen Lösung und Oberfläche schon nach kurzer Zeit ein, ebenso zeigen die beiden Entnahmen der Lösung nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts trotz der ungünstigen Versuchsbedingungen — die Adsorption hätte etwa 50% betragen sollen — befriedigende Überein-

stimmung. Der sich daran anschließende langsame Anstieg, der bei der Bestimmung der Oberfläche nur wenig zur Geltung kommt, kann dadurch verursacht sein, daß die $PbCl_2$-Kugeln beim Schütteln durch Aufprall gegeneinander und gegen die Glaswände eine stetige Oberflächenvergrößerung erfahren, die Th B-Atome nur langsam in die beim Erstarren der Kugeln sich ausbildenden Spalte eindringen oder allmählich in das Innere der Kugeln hineindiffundieren. Paneth und Vorwerk beobachteten gleichfalls einen ähnlichen Anstieg bei Verwendung von aus einer Lösung ausgefällten Bleisalzkristallen. Gemäß den in Tabelle 2 angeführten Versuchen kann eine Schüttelzeit von 5 Minuten als ausreichend angesehen werden.

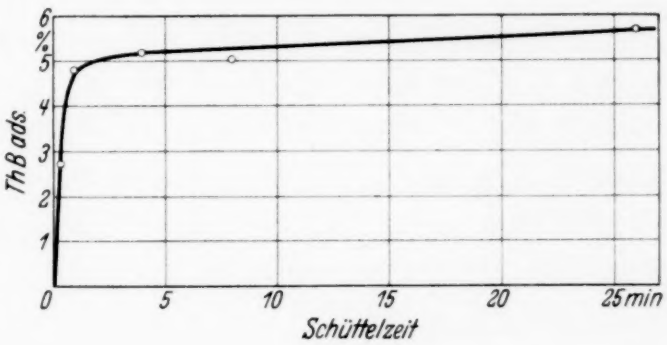


Fig. 4.

Tabelle 1.

| Pyknometer | Schüttelzeit | Th B ads | Th B ads im Mittel |
|---|---|---|---|
| I | 2/3 Min. | 2,8 % | 2,7 % |
| | | 2,5 | |
| II | 1 | 4,9 | 4,8 |
| | | 4,7 | |
| III | 4 | 5,2 | 5,2 |
| | | 5,2 | |
| IV | 8 | 5,2 | 5,0 |
| | | 4,7 | |
| V | 26 | 5,7 | 5,7 |
| | | 5,7 | |

*Oberflächenbestimmungen von* $PbCl_2$*-Kugeln.* Bei der Anwendung der radioaktiven Methode zur Bestimmung von Oberflächen ist das Gewicht der $PbCl_2$-Kugeln und die Menge der Lösung so zu wählen, daß der auf S. 157 angegebene Ausdruck $\frac{\text{Th B ads. in \%}}{100-\text{Th B ads. in \%}} = q$ nach Möglichkeit gleich 1 wird, also 50 % adsorbiert werden. Die Versuche ergaben jedoch, daß sich nur eine Adsorption von 33 % erreichen ließ, da wegen des toten Volumens zwischen den $PbCl_2$-Kugeln die Menge Lösung nicht klein genug gewählt werden konnte.

Tabelle 2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| $PbCl_2$-Kugeln | Th B ads | Oberfläche von 1 g Kugeln | Mittelwert | Oberfläche von 1 g Kugeln in Molekülen |
| 41,354 g | 25,2 % | $6{,}99 \cdot 10^{-4}$ g Pb | $7{,}75 \cdot 10^{-4}$ g Pb oder $10{,}40 \cdot 10^{-4}$ g $PbCl_2$ | $2{,}28 \cdot 10^{18}$ |
| 49,650 | 31,4 | 7,91 | | |
| 49,907 | 32,2 | 8,20 | | |
| 53,379 | 33,0 | 7,91 | | |

Die Tabelle 2 gibt in der ersten Kolonne die verwandten $PbCl_2$-Mengen in den vier Versuchen an — diese Oberflächenmessungen sind an einer Kugelsorte ausgeführt worden, an der ausgedehnte Adsorptionsmessungen ausgeführt worden sind[1]) —, in der zweiten die adsorbierten Th B-Mengen, in der dritten das an der Oberfläche der Kugeln befindliche Blei für 1 g $PbCl_2$-Kugeln und in der vierten den Mittelwert und die dem Blei entsprechende $PbCl_2$-Menge, aus der mit Hilfe des Molekulargewichtes und der Loschmidtschen Zahl, die an der Oberfläche befindliche und in der fünften Kolonne angegebene Zahl der $PbCl_2$-Moleküle berechnet werden kann. Die Schüttelzeit der in Tabelle 3 angegebenen Versuche betrug 8 Minuten. Der Eigenabfall des Elektrometers war 0,00256 Volt pro Sekunde und 10 $cm^3$ der verwandten $PbCl_2$-Lösung enthielten 0,0767 g $PbCl_2$.

Tabelle 3.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| $PbCl_2$ Kugeln | Th B ads | Oberfläche von 1 g Kugeln | Mittelwert | Oberfläche von 1 g Kugeln in Molekülen |
| 52,195 g | 33,0 % | $8{,}09 \cdot 10^{-4}$ g Pb | $7{,}61 \cdot 10^{-4}$ g Pb oder $10{,}22 \cdot 10^{-4}$ g $PbCl_2$ | $2{,}24 \cdot 10^{18}$ |
| 33,930 | 22,0 | 7,13 | | |

Die in Tabelle 3 — die Bedeutung der einzelnen Kolonnen ist dieselbe wie in Tabelle 2 — dargestellten Versuche, durch die die Reproduktion der in Tabelle 2 ausgeführten Messungen erbracht ist, widerlegen den Einwand, daß beim Abpipettieren der Entnahmen von Lösung feine Teilchen mit der Lösung auf die Uhrgläser gelangen und dadurch die Aktivitätenmessungen verfälschen. Nach dem Abpipettieren wurden die Lösungen 10 Minuten zentrifugiert, bevor sie auf die Uhrgläser gegeben wurden. Von den beiden Vergleichslösungen wurde die eine zentrifugiert, die andere

[1]) F. Durau u. G. Tschoepe, l. c.; weitere Untersuchungen erscheinen demnächst.

nicht; trotzdem wurde kein meßbarer Aktivitätsverlust festgestellt. Vergleicht man die Kolonnen 3, 4 und 5 der Tabellen 2 und 3 miteinander, so folgt aus ihnen eine genügende Übereinstimmung. Die Schwankungen sind allem Anschein nach durch Versuchsfehler bedingt. Der obige Einwand wurde weiter dadurch entkräftigt, daß die Gewichte der Eindampfrückstände der Lösungen, die mit den $PbCl_2$-Kugeln in Berührung gekommen waren, ebenso groß waren wie die der Eindampfrückstände der mit dem $PbCl_2$ nicht in Berührung gekommenen $PbCl_2$-Lösungen. Die Versuchsfehler lassen sich abschätzen, wenn man aus der in einem Pyknometer befindlichen Vergleichslösung mehrere Entnahmen — bei den Versuchen waren es vier — abpipettiert und die Abfallzeiten beobachtet. Eine dieser Meßreihen lieferte die Zahlenwerte 0,1144, 0,1153, 0,1157 und 0,1150, die sich vom Mittelwert 0,1151 nur wenig unterscheiden und auf die Versuchsfehler schließen lassen. Daraus können wir ferner schließen, daß Änderungen in der Dicke der eingedampften $PbCl_2$-Schicht die Aktivitätenmessungen nicht wesentlich verfälschen. Ob die in den Tabellen 2 und 3 zum Ausdruck kommende Feststellung, daß bei einer geringeren eingewogenen Kugelmenge für die Oberfläche ein kleinerer Wert gefunden wird als reell anzusehen ist, muß, da die Abweichungen innerhalb der Versuchsfehler liegen, dahingestellt bleiben. Aus den in der fünften Kolonne der Tabellen 2 und 3 angegebenen an der Oberfläche befindlichen $PbCl_2$-Molekülen wird unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes 5,909 und unter der Annahme, daß die $PbCl_2$-Moleküle Würfelgestalt besitzen, die Oberfläche eines g $PbCl_2$-Kugeln zu 4097 $cm^2$ berechnet. Um diese Oberfläche mit der geometrischen zu vergleichen, wurden in fünf Versuchen je 1000 $PbCl_2$-Kugeln ausgezählt, deren Gewicht zu 0,213, 0,243, 0,233, 0,235 und 0,226 g, im Mittel zu 0,230 g, gefunden wurden. Die geometrische Oberfläche ergab sich daraus zu 24,1 $cm^2$ und war also 170mal so klein wie die radioaktiv bestimmte. Die Zahl ist unerwarteterweise sehr groß; Paneth und Vorwerk fanden, daß die radioaktiv bestimmte Oberfläche nur 1,7mal so groß war wie die mikroskopisch gefundene. Während die durch Ausfällen aus Lösungen erzeugten $PbSO_4$-Kristalle Einkristalle sein werden, sind die Verhältnisse bei der Erzeugung der $PbCl_2$-Kugeln viel unübersichtlicher. Beim Erstarren und Abkühlen, das ungleichmäßig von außen nach dem Innern der Kugeln erfolgt, entstehen mehr oder weniger kleine Kristalle, zwischen denen sich Spalte ausbilden und die Oberfläche um einen wesentlichen Betrag vergrößern. Im geschmolzenen $PbCl_2$, das einem raschen Erstarren und Abkühlen ausgesetzt wird, bilden sich sehr viele Spaltflächen aus. Ein weiterer Grund für die Realität der Zahl 170 ist darin zu suchen, daß das geschmolzene

unter einem beträchtlichen Druck stehende Salz beim Austritt aus der Kapillaröffnung in dem oberen gleichfalls hocherhitzten Fallraum verdampfte und einen feinen Staub bildete, der sich den Kugeln beimischte. Dafür spricht die Beobachtung, daß sich in dem kalten Teil des Rohres *C* der Fig. 1 feines $PbCl_2$-Pulver niederschlug. Bei den zur Orientierung angestellten Versuchen wurden fünf verschiedene Sorten von $PbCl_2$-Kugeln verwandt und dabei für die Oberfläche Werte erhalten, die in der Größenordnung mit der eben genannten Zahl übereinstimmten. Daß der feine Staub für die starke Abweichung der wahren Oberfläche von der geometrischen verantwortlich zu machen ist, konnte gezeigt werden, als die $PbCl_2$-Kugeln mit einer gesättigten Lösung in Berührung gebracht und nach dem Abgießen der Lösung getrocknet wurden, worauf eine Oberflächenbestimmung vorgenommen wurde. Die Adsorption von Th B und damit auch die Größe der Oberfläche nahm so stark ab, daß infolge der geringen adsorbierten Menge von Th B eine genügend genaue Zahl für die nach der obigen Behandlung noch vorhandene Oberfläche nicht berechnet werden konnte. Da die Klärung der Frage, ob die radioaktiv bestimmte Oberfläche gleich der wahren ist, für die Erforschung der Adsorption von ausschlaggebender Bedeutung ist, sind weitere Untersuchungen zur Klärung der großen Verhältniszahl zwischen radioaktiv und geometrisch bestimmter Oberfläche geplant. Dabei werden gleichzeitig Oberflächenmessungen an $PbCl_2$-Pulvern, die nach dem Verfahren von Durau und Horn (l. c.) hergestellt worden sind, vorgenommen. Es ist zu erwarten, daß diese Messungen gleichfalls einen Beitrag zur Klärung der hohen Verhältniszahl liefern werden. Es soll noch bemerkt werden, daß an den $PbCl_2$-Kugeln, die eine gleichmäßigere Oberflächenbeschaffenheit besitzen als die Salzpulver, die nach dem Verfahren von Durau und Horn hergestellt sind, umfangreiche Adsorptionsmessungen mit Gasen und Dämpfen angestellt worden sind. Dabei wurde beobachtet, daß das Adsorptionsgefäß mit den $PbCl_2$-Kugeln sich schnell evakuieren ließ, so daß schwer zugängliche Spalte und Hohlräume nicht vorzukommen scheinen. Ebenso stellte sich das Adsorptionsgleichgewicht in unmeßbar kurzer Zeit ein. Damit steht weiter im Einklang, daß die $PbCl_2$-Kugeln, nachdem sie evakuiert worden waren, beim Schmelzen keine Gase abgaben.

*Orientierende Versuche zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit von Metallen.* Die von v. Wartenberg und Wolff[1]) angegebene Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Glaspulvern — es wird einmal der

[1]) H. Wolff, ZS. f. angew. Chem. **35**, 138, 1922.

Gewichsverlust geometrisch ausgemessener Platten, das andere Mal von Glaspulvern, deren Oberfläche unbekannt ist, in gleichen Zeiten in einer $NaOH-NaCO_3$-Lösung bestimmter Konzentration gemessen und nach der Beziehung: Oberfläche des Pulvers zu Oberfläche der Platten wie Gewichtsverlust des Pulvers zum Gewichtsverlust der Platten die Oberfläche berechnet — liegen die beiden Annahmen zugrunde, daß sich die wahre Oberfläche der Platten von der geometrischen nicht unterscheidet und daß der Lösungsvorgang an Platten und Pulver in gleicher Weise sich abspielt. Die Versuchsergebnisse von Schmidt und Durau[1]) sprechen für die Richtigkeit der zweiten Annahme. Diese Methode läßt sich auf die Bestimmung von Oberflächen von Metallpulvern anwenden, wenn die letzte Voraussetzung erfüllt ist. Geometrisch ausmeßbare Metalloberflächen lassen sich, wie in dieser Abhandlung gezeigt wird, herstellen und unterscheiden sich nach den Ausführungen auf S. 154 nicht wesentlich von der wahren Oberfläche. Durch Schmelzen erzeugte Zinkstangen, deren geometrische Oberfläche nicht exakt bestimmt werden konnte, wurden in mit Eisessig gefüllte gut verschließbare Wägegläschen gebracht, von Zeit zu Zeit herausgenommen, mit destilliertem Wasser abgespült, mit Alkohol getrocknet und dann gewogen[2]). Die über eine Zeit von 548 Stunden sich erstreckenden Messungen, bei denen auf Konstanz der Lösungsmenge geachtet wurde und bei denen die Versuchstemperatur nur einige Grad um den Mittelwert $18^0$ schwankte, ergaben Proportionalität zwischen Zeit und gelöster Zinkmenge.

Zwecks Herstellung geometrisch ausmeßbarer Oberflächen wurden Zinkstangen derselben Schmelze abgedreht und mit Hilfe eines glatten Stahls poliert. Die Lösungsgeschwindigkeit nahm allmählich ab und blieb vom 30. Tage ab 25 weitere Tage konstant, wobei eine Aufrauhung der Oberfläche stattgefunden hatte, so daß eine geometrische Ausmessung nicht mehr möglich war. Versuche mit Zinkspänen ergaben gleichfalls einen zeitlichen und dazu unübersichtlichen Abfall in den gelösten Mengen. Durch die mechanische Bearbeitung bildet sich eine lockere Metallschicht, die anfangs leicht und dann allmählicher gelöst wird. Nach ihrem Verschwinden wird die in der Zeiteinheit gelöste Zinkmenge konstant. Auf Grund dieser orientierenden Versuche — der als reinst bezogene Eisessig wurde nicht einer weiteren Reinigung, etwa einer Trocknung, unterzogen — läßt sich die v. Wartenberg-Wolffsche Methode zur Bestimmung der Oberflächen

[1]) G. C. Schmidt u. F. Durau, ZS. f. phys. Chem. **108**, 128, 1924. — [2]) Die Literatur über dieses Verfahren gibt F. O. von Hahn, Dispersoidanalyse, Dresden und Leipzig, 1928 an.

von Metallpulvern nicht verwenden, da die Lösung an der Vergleichsoberfläche und an der zu bestimmenden sich nicht in gleicher Weise vollzieht.

In der Einleitung wurde die Forderung erhoben, Adsorptionsmessungen an Oberflächen von gleicher Beschaffenheit vorzunehmen. Um nachzuprüfen, ob die mit der in Fig. 1 gezeichneten Apparatur hergestellten Fäden bzw. Kugeln dieser Forderung genügen, wurden Lösungsversuche mit 6,640 g Zinkfäden mit einem Durchmesser von 0,08 mm und einer Oberfläche von 497 $cm^2$ und ebenso mit Zinkstäben, die dadurch erzeugt wurden, daß geschmolzenes Zink in innen polierte Messingrohre gegossen wurde — eine Bearbeitung der Oberfläche war nicht erforderlich, da sie geometrisch ausmeßbar war — angestellt. Die in einer Stunde pro $cm^2$ gelöste Menge betrug bei den Fäden $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ g, bei den Zinkstangen $1{,}79 \cdot 10^{-5}$ g. Aus diesen Versuchen können wir schließen, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Fäden und der Zinkstangen die gleiche ist, trotzdem die Oberflächen einmal gegen Stickstoff, das andere Mal gegen Messing erstarrt sind. Auf Grund dieser Ergebnisse ist der Schluß nicht unwahrscheinlich, daß die wahre Oberfläche der Zinkfäden sich nicht wesentlich von der geometrisch ausgemessenen unterscheiden wird. Endgültige Schlüsse werden sich jedoch erst auf Grund eines systematisch angestellten Versuchsmaterials, das sich über andere Metalle und Lösungsmittel zu erstrecken hätte, ziehen lassen. Stellen wir Fäden bzw. Kugeln mit der in Fig. 1 gezeichneten Apparatur her und erzeugen wir Metallpulver durch Fräsen bzw. Zersägen, in beiden Fällen unter Stickstoff, so können wir die Frage untersuchen, welchen Einfluß eine verschiedene Oberflächenbeschaffenheit desselben Stoffes auf die Adsorption hat, wobei wir diese Versuche dadurch erweitern können, daß wir die Oberflächenbeschaffenheit der Fäden bzw. des Pulvers durch Erhitzen usw. in systematischer Weise ändern können.

## *Zusammenfassung.*

1. Es wird eine hochvakuumdichte Versuchsapparatur beschrieben, mit deren Hilfe geometrisch ausmeßbare Oberflächen von Salzen und Metallen unter Stickstoff hergestellt werden, indem die geschmolzenen Salze bzw. Metalle durch einen Stickstoffdruck von mehreren Atmosphären durch Düsen hindurchgedrückt werden. Unter geeigneten Versuchsbedingungen erstarren die Metalle zu regelmäßigen Fäden, die Salze zu Kugeln, die auch bei Metallen erhalten werden, wenn man das Metall bei höheren Temperaturen und Drucken als bei der Fädenherstellung — die Werte müssen empirisch ermittelt werden — durch die Düse drückt. Verwandt wurden die Metalle

Pb, Sn, Zn, Bi, Cd und Woodsches Metall und die Salze $NaNO_3$, $KNO_3$, $CdCl_2$ und $PbCl_2$.

2. Infolge der Art der Herstellung der Fäden bzw. der Kugeln werden Oberflächen von einwandfreier und gleichmäßiger Beschaffenheit erzeugt. Auf Grund von Versuchen löst sich $N_2$ selbst im geschmolzenen $PbCl_2$ nicht und reagiert nicht mit dem geschmolzenen Salze. Dieselben Beobachtungen wurden beim geschmolzenen Cd gemacht.

3. Die nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk bestimmte Oberfläche der $PbCl_2$-Kugeln, die zu ausgedehnten Adsorptionsmessungen verwandt werden, war 170mal so groß wie die durch Auszählen und Wägen gefundene. Es werden Beobachtungen für die Richtigkeit dieser hohen Zahl angeführt.

4. Es wurde nachgeprüft, ob die v. Wartenberg-Wolffsche Methode auf die Bestimmung der Oberfläche von Metallpulvern anwendbar ist. Weiter wurde gezeigt, daß die nach dem in dieser Abhandlung beschriebenen Verfahren erzeugten Zinkfäden eine gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit besitzen und daß die wahren Oberflächen der Metallfäden bzw. -kugeln sich nicht wesentlich von den geometrisch ausgemessenen unterscheiden werden.

Die dieser Abhandlung zugrunde liegenden vorbereitenden Versuche wurden mit Mitteln ausgeführt, die die Förderungsgesellschaft der Westf. Wilhelms-Universität zur Verfügung gestellt hat, während die Mittel für die Hauptversuche die Helmholtz-Gesellschaft bewilligt hat, wofür beiden Gesellschaften bestens gedankt sei. Ferner sind wir dem Institut für Pflanzenbau der Universität Königsberg für die leihweise Überlassung einer Kapselpumpe und der Austauschstelle für Apparate und Instrumente in Berlin für die Vermittlung zu Dank verpflichtet.

*Münster*, Physikalisches Institut der Universität.

# Die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf.

Von **H. Barwich** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1936.)

Die Trenneigenschaften der von Hertz angegebenen Trennungspumpe werden experimentell untersucht und die günstigsten Betriebsbedingungen festgestellt. Außerdem wird der zeitliche Verlauf des Trennungsvorganges in einer aus mehreren Pumpen zusammengesetzten Apparatur unter den bei der Isotopentrennung vorliegenden Bedingungen berechnet.

## *1. Einleitung.*

In einer neueren Arbeit hat Hertz[1]) eine Quecksilberdampf-Diffusionspumpe beschrieben, die die Eigenschaft hat, aus einem Gasgemisch vorzugsweise den schneller diffundierenden Bestandteil zu pumpen. Dies wird dadurch erreicht, daß nur der mittlere Teil eines Quecksilberdampfstrahls, in welchen man ein Gasgemisch von außen her hineindiffundieren läßt, für die Pumpwirkung ausgenutzt wird.

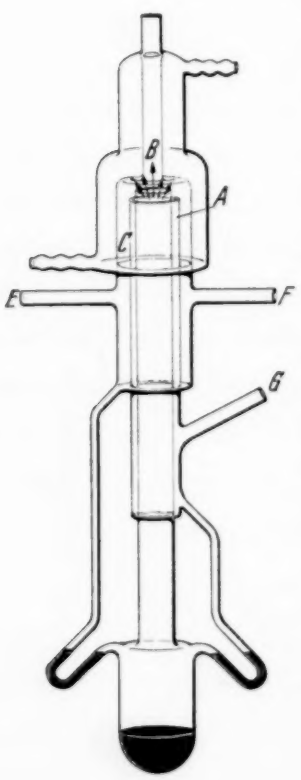


Fig. 1.

Ein schematisches Bild der Pumpe gibt Fig. 1. Das an der Stelle $B$ abgepumpte Gasgemisch hat wegen der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten seiner Bestandteile in dem Quecksilberdampf eine andere Zusammensetzung als das Gemisch, das sich in dem Raum $C$ unterhalb der Austrittsstelle des durch das Mittelrohr strömenden Quecksilberdampfes befindet. Das bei $B$ abtransportierte Gas wird durch das Ansatzrohr $G$ an die Stelle $A$ zurückgeführt. Auf seinem Wege durchströmt es im allgemeinen den Teil $C$ einer Nachbarpumpe von $E$ nach $F$ und nimmt dabei die Zusammensetzung des dort vorhandenen Gasgemisches an. Als Maß für den auftretenden Entmischungsgrad ist der „Trennfaktor" definiert worden. Es ist dies der Faktor, mit dem sich das Konzentrationsverhältnis der Bestandteile auf Grund des Diffusionsvorganges multipliziert. Bei der Anwendung auf die Trennung von Isotopengemischen ist wegen des relativ geringen Unter-

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **91**, 810, 1934.

schiedes der Diffusionskonstanten von zwei Isotopen der praktisch erreichte Trennfaktor einer Pumpe nur wenig größer als 1, so daß man hier nur durch gleichzeitige Anwendung einer größeren Anzahl in Reihe geschalteter Trennungspumpen auf den gewünschten Grad der Anreicherung kommt. Die Anordnung mehrerer hintereinander geschalteter Pumpen zeigt Fig. 2.

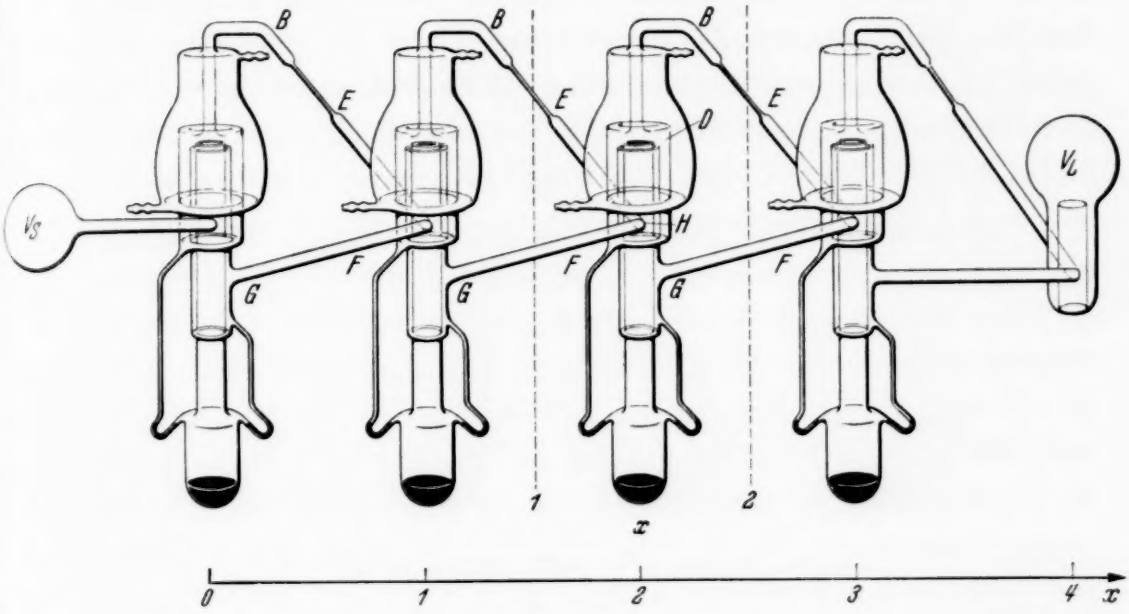



Fig. 2.

Es gelten dieselben Buchstabenbezeichnungen wie in Fig. 1; $V_S$ ist das Anfangsvolumen, indem sich der schwerere, $V_L$ das Endvolumen, in dem sich der leichtere Bestandteil anreichert.

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die die Trenneigenschaften der einzelnen Pumpe unter verschiedenen Bedingungen klarstellen sollen; außerdem wird der zeitliche Verlauf des Trennungsvorganges in einer mehrgliedrigen Apparatur untersucht. Die Notwendigkeit der Behandlung dieser Fragen hat sich aus den Erfahrungen bei den im folgenden beschriebenen Versuchen zur Isotopentrennung ergeben. Nach einigen Vorversuchen mit einer aus 12 Trennungspumpen bestehenden Apparatur, über die in der oben genannten Arbeit bereits berichtet worden ist, wurde die Zahl der Trennungsglieder auf 48 erhöht. Als erster Versuch wurden wieder die Neonisotopen getrennt, weil sich hierbei der Verlauf des Trennungsvorganges bequem durch spektroskopische Beobachtung laufend kontrollieren läßt.

Es waren fünf für die Hyperfeinstrukturbeobachtung geeignete Spektralröhren an der Apparatur angebracht. Spektralrohr 1 nahm die Stelle des Anfangsvolumens $V_S$ ein; nach je 12 Pumpen war wieder ein

Spektralrohr angebracht, so daß also das fünfte sich am Endvolumen $V_L$ befand. Dieses hatte einen Inhalt von 10 Liter. Die gesamte Apparatur wurde mit normalem Neon-Heliumgemisch auf einen Druck von 2,2 mm Hg gefüllt. Nach $2^1/_2$ Stunden wurde an Spektralrohr 5 das Verschwinden der zum $Ne^{22}$ gehörigen Hyperfeinstrukturkomponente beobachtet; darum wurde $V_L$ von der Apparatur abgeschlossen und seine Gasfüllung erneuert. Ungefähr nach weiteren $2^1/_2$ Stunden stellte sich ein stationärer Betriebszustand ein. Man beobachtete an den Spektralröhren folgende Intensitätsverhältnisse der Isotopenlinien $Ne^{22}$ : $Ne^{20}$. Bei 3 1 : 1, bei 2 10 : 1, bei 4 1 : 10; bei 1 und 5 war überhaupt nur je eine Isotopenlinie zu beobachten.

Nachdem der Inhalt von $V_L$ noch zweimal erneuert worden war, kam das Intensitätsverhältnis in Spektralrohr 4 nach weiteren 5 Stunden auf 1 : 1; bei 2 verschwand dabei die Linie des $Ne^{20}$, während bei 3 das Intensitätsverhältnis auf 10 : 1 geschätzt wurde. So hatte sich also gezeigt, daß je 12 Pumpen auch beim Zusammenwirken in einer mehrgliedrigen Apparatur den gleichen Entmischungsfaktor liefern wie bei gesondertem Betrieb. Es ergibt sich für eine einzelne Pumpe der Trennfaktor $q = 1{,}2$. Nunmehr wurde versucht, das Sauerstoffisotop $O^{18}$ darzustellen. Da der Unterschied der Diffusionskonstanten der Moleküle $O^{16}O^{18}$ und $O^{16}O^{16}$ und damit auch der Trennfaktor für diese beiden Gasarten kleiner ist als der für die Verbindungen $H_2O^{16}$ und $H_2O^{18}$, wurde der Versuch an Wasserdampf ausgeführt. Um eine Verarmung an $H_2O^{18}$ zu vermeiden, zirkulierte der Dampf im Endvolumen $V_L$ an der Oberfläche einer gesättigten $CaCl_2$-Lösung, die auf der Temperatur von $0^0$ C gehalten wurde, vorbei. Der Dampfdruck dieser Lösung beträgt 2,5 mm Hg. Durch ein von außen elektromagnetisch betriebenes Rührwerk wurde für eine dauernde Erneuerung der Oberfläche der Flüssigkeit gesorgt. Das Anfangsvolumen $V_s$ hatte einen Inhalt von etwa 1200 $cm^3$.

Auf Grund einer weiter unten angestellten Betrachtung sollte der Trennfaktor von $H_2O^{18}$ gegen $H_2O^{16}$ etwa gleich dem der Neonisotopen sein. Nach 75stündiger Versuchsdauer konnte aber nur eine Anreicherung des $O^{18}$ auf höchstens 10% der Konzentration des $O^{16}$ massenspektroskopisch gefunden werden. Zur Erklärung dieser geringen Ausbeute stehen drei Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Der Wasserdampf tauscht sich relativ schnell mit der auf der Glaswand befindlichen Wasserhaut aus; dadurch wird eine große Menge des anzureichernden Isotops verbraucht und die für die Trennung notwendige Zeit wesentlich verlängert.

2. Der Trennfaktor ist für Wasserdampf unter gleichen Bedingungen tatsächlich kleiner als bei Neon. (Eine Abweichung von 10% am Trennfaktor der einzelnen Pumpe würde bereits den der gesamten Apparatur um den Faktor 100 ändern.)

3. Die Versuchsdauer war, abgesehen von 1., nicht ausreichend.

Um hier eine Entscheidung fällen zu können, ist in den im folgenden beschriebenen Versuchen der Trennvorgang in der einzelnen Pumpe genauer untersucht worden mit dem Ziel, einen Zusammenhang zwischen Trennfaktor und der Diffusionskonstanten der verschiedenen Gase aufzufinden. Außerdem ist die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Druck des zu trennenden Gasgemisches und von der Pumpgeschwindigkeit, die sowohl durch die Stärke der Heizung als auch durch einen in den Weg der Strömung eingebauten Strömungswiderstand beeinflußt wird, gemessen worden. Schließlich wird auch die Frage der Zeitdauer eines Trennungsversuches bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des gesuchten Isotops für Apparaturen beliebiger Gliederzahl behandelt, wobei die an den Trennungsversuchen mit Neonisotopen gemachten Erfahrungen als Grundlage dienen.

## *II. Eigenschaften einer Trennungspumpe.*

*1. Die zu erwartende Abhängigkeit des Trennfaktors von den Diffusionskonstanten, Heizung und Gasdruck.* Für die folgenden Überlegungen soll der für die Trennung wesentliche Teil der Pumpe (Fig. 1) durch ein Modell, wie es Fig. 3 zeigt, ersetzt werden. Der Dampf strömt mit homogener Geschwindigkeit innerhalb des Rohres I von unten nach oben. Durch den Ringspalt $S$ tritt das im Außenraum befindliche Gasgemisch in den Strahl ein und breitet sich in ihm durch Diffusion aus. Wird die Dichte und Zusammensetzung des Gases im Außenraum konstant gehalten, so stellt sich eine stationäre Dichteverteilung innerhalb des Strahles ein. Ein Teil des Gases tritt in das eingeschobene Rohr II ein und soll als „leichte Fraktion" abgeführt werden, während das an ihm außen vorbeitransportierte Gemisch wieder dem Außenraum zugeführt werden soll. Der Trennfaktor $q$ ist gleich dem Quotienten aus dem Konzentrationsverhältnis der leichten Fraktion und dem des im Außenraum befindlichen Gemisches. Es seien im Außenraum zwei verschiedene Gase von den Dichten $\varrho_1$ und $\varrho_2$, deren Diffusionskonstanten im Quecksilberdampf $D_1$ und $D_2$ seien. Die in der Zeiteinheit in das Rohr II eintretenden Mengen in Gramm seien $M_1$ und $M_2$. Da das Konzentrationsverhältnis der leichten Fraktion $M_1/M_2$ ist, ergibt sich für den Trennfaktor

$$q = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{\varrho_2}{\varrho_1}.$$

Zur Berechnung von $M_1$ bzw. $M_2$ wird auf einen von Hertz[1]) behandelten Fall zurückgegriffen. Es handelt sich hierbei um die Ausbreitung eines Fremdgases in einem unendlich ausgedehnten, mit homogener Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ in der Richtung der positiven $X$-Achse strömenden Dampf. Das Fremdgas wird dem Strom in einem Punkt der Ebene $x = 0$ zugeführt. Ist $r$ der Radiusvektor von diesem Punkte aus, so gilt

$$\varrho\,(x, r) = \frac{C}{r} \cdot e^{-\frac{v}{2D}(r-x)}. \tag{1}$$

Hat man statt des einen mehrere Quellpunkte, so ist die resultierende Dichteverteilung durch Summation der Beiträge jedes einzelnen Punktes zu erhalten. Damit läßt sich also die Dichteverteilung in dem Strahl Fig. 4

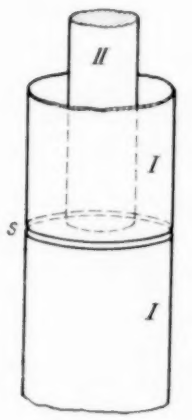



Fig. 3.

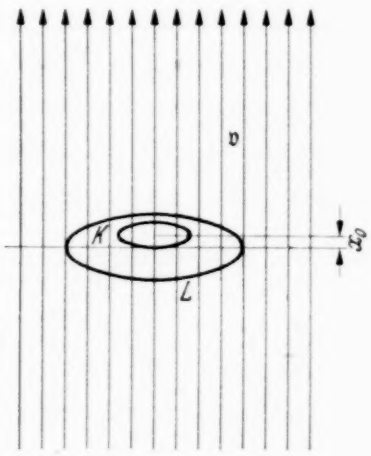



Fig. 4.

berechnen. Die Quellpunkte sind längs der Linie $L$, die einen Kreis um den Nullpunkt in der Ebene $x = 0$ darstellt, dicht verteilt. Die Stromdichte $\mathfrak{i}$ des aus Diffusion und Konvektion zusammengesetzten Gastransportes ist:

$$\mathfrak{i} = \mathfrak{v} \cdot \varrho - D \operatorname{grad} \varrho. \tag{2}$$

Für die durch den zu $L$ konzentrischen, um die Höhe $x_0$ nach oben parallel verschobenen Kreis $K$ pro Sekunde transportierte Gasmenge erhält man:

$$M = \int_F \mathfrak{i}_x \,\mathrm{d}f = \int_F \left(v \cdot \varrho - D \frac{\partial \varrho}{\partial x}\right) \mathrm{d}f. \tag{3}$$

($F$ ist die Fläche des Kreises $K$). Es ist nun die Frage, wie sich die so berechnete Größe $M$ ändert, wenn der Strahl entsprechend dem Modell Fig. 3 durch einen Zylindermantel begrenzt wird. Um sich hierüber ein Bild machen zu können, betrachtet man die von einem Quellpunkt $Q$ ausgehende Gas-

[1]) G. Hertz, Phys. ZS. **23**, 433, 1922.

strömung im Grundriß Fig. 5. Aus Symmetriegründen tritt durch eine Ebene $E$ kein Gas hindurch, deshalb kann diese Ebene auch in Wirklichkeit undurchlässig sein. Nun muß abgeschätzt werden, welcher Bruchteil der insgesamt rechts von $E$ durch eine zur $X$-Achse senkrechte Ebene hindurchtretenden Gasmenge außerhalb des Kreises $L$ hindurchtritt; denn um diesen Bruchteil wird die im Innern des Rohres transportierte Gasmenge durch die Begrenzung vergrößert. Es ergibt sich, daß dieser Bruchteil in der Ebene $x = 0$ weniger als $e^{-\frac{v}{D} \cdot R}$ ausmacht; für negative $x$ wird er noch kleiner, während er für positive $x$ anwächst. Da $v/D$ in der Größenordnung von 100 liegt, ist also dieser Bruchteil für negative und kleine positive $x$ ohne weiteres zu vernachlässigen, und die Dichteverteilung ist im begrenzten Strahl in diesem Bezirk praktisch gleich der im unbegrenzten.

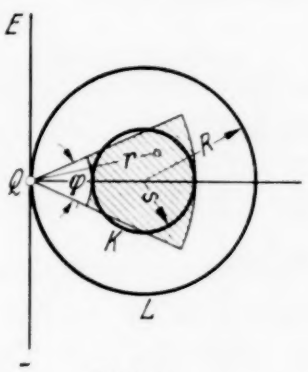


Fig. 5.

Für die Berechnung von $M_1$ ist es gleichgültig, ob erst durch Integration über die Beiträge aller Quellpunkte nach (1) die resultierende Dichte im Strahl und dann $i_x$ gemäß (2) berechnet wird, oder ob die Integrationen in der umgekehrten Reihenfolge ausgeführt werden. Wegen der Symmetrie der Anordnung ist es einfacher, zunächst den Anteil der Gasmenge zu ermitteln, der von dem Punkt $Q$ aus durch den Kreis $K$ hindurchtritt.

In der Ebene $x = 0$ werden Polarkoordinaten $r$ und $\varphi$ eingeführt mit dem Punkt $Q$ als Pol. Die Radien der Kreise $L$ und $K$ seien $R$ bzw. $s$; $x_0$ wird als klein gegen $(R - s)$ vorausgesetzt. Da es hier weniger auf die genaue Kenntnis der Abhängigkeit des Trennfaktors von den geometrischen Dimensionen als auf die Abhängigkeit von den Diffusionskonstanten ankommen soll, wird zur Vereinfachung der Rechnung die Fläche des Kreises $K$ durch das gezeichnete Sektorstück ersetzt, das von einem Winkel $\varphi$ eingeschlossen wird. $\varphi$ soll so bemessen sein, daß die durch den Sektorabschnitt hindurchgeführte Gasmenge gerade gleich der durch den Kreis $K$ tretenden ist. Wird für $v/2\,D_1$ zur Abkürzung $a_1$ eingeführt, so gilt nach (1)

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_{x_0} = a_1 C_1 \cdot \frac{e^{-a_1 r' + a_1 x_0}}{r'};$$

wo $r'$ der Radiusvektor zu einem Punkt der Fläche von $K$ ist. Gemäß (3) erhält man:

$$M_1 = C_1 e^{a_1 x_0} \int_{r_1}^{r_2} \int_{-\varphi/2}^{+\varphi/2} \left[ v \cdot \frac{e^{-a_1 r'}}{r'} - D_1 a_1 \frac{e^{-a_1 r'}}{r'} \right] r \,\mathrm{d}\varphi \,\mathrm{d}r.$$

Unter Berücksichtigung der Näherungen

$$r' = r + \frac{x_0^2}{2r} \quad \text{und} \quad \mathrm{d}r' = \mathrm{d}r$$

ergibt sich: da

$$r_1 = R - s + \frac{x_0^2}{2(R-s)}; \qquad r_2 = R + s + \frac{x_0^2}{2(R+s)}$$

ist, hat man

$$M_1 = C_1 D_1 \varphi\, e^{-a_1(R-s-x_0)}\left[1 - e^{-a_1\left(2s - x_0^2 \frac{s}{R^2-s^2}\right)}\right]. \tag{4}$$

Die Exponentialfunktion in der Klammer kann bei der Größe von $a_1$ gegen 1 vernachlässigt werden.

Hat man unendlich viele Quellpunkte auf dem Umfang von $L$ verteilt, so liefert jeder einzelne die Menge $\mathrm{d}M_1 = \mathrm{d}C_1\, D_1\, \varphi\, e^{-a_1(R-s-x_0)}$.

Durch Integration über die Beiträge aller Punkte erhält man wieder die Formel (4).

Da die Konstante $C_1$ der Dichte $\varrho_1$ des im Außenraum befindlichen Gases proportional ist, ergibt sich für den Trennfaktor:

$$q = \frac{D_1}{D_2}\, e^{(R-s-x_0)(a_2-a_1)} \tag{5}$$

oder

$$\ln q = \frac{v}{2}(R - s - x_0)\left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}\right) + \ln\frac{D_1}{D_2}. \tag{6}$$

Da in allen praktisch vorkommenden Fällen der erste Summand groß gegen den zweiten ist, kommt für eine experimentelle Prüfung der Beziehung (6) nur dieser in Betracht.

Wird angenommen, daß die Dichte des diffundierenden Gases klein gegen die Dichte des Dampfes ist, so ergibt sich für die Diffusionskonstante nach einer Formel von Meyer[1]) $D = c\,l/3$, wobei $c$ die molekulare Geschwindigkeit und $l$ die mittlere freie Weglänge des diffundierenden Gases ist. Da $l$ der Dichte des Dampfstromes umgekehrt proportional ist, gilt

$$\ln q = \text{const} \cdot \varrho_Q \cdot v\,[(r_2 + r_Q)^2 \sqrt{m_2} - (r_1 + r_Q)^2 \sqrt{m_1}]. \tag{7}$$

$r_1$ und $r_2$ sind die Radien der diffundierenden Molekülsorten, $m_1$ und $m_2$ ihre Massen, $r_Q$ der Radius des Dampfmoleküls. $\varrho_Q$ und $v$ sind Dichte und Geschwindigkeit des Quecksilberdampfstromes. Das Produkt $\varrho_Q v$ ist die Menge des pro cm² und Sekunde oben austretenden Dampfes, wächst also mit der Heizleistung $W$. Danach ist also ein Anwachsen des Trennfaktors mit der Heizung der Pumpe zu erwarten. Von dem Mischungsverhältnis der zu trennenden Gase sollte der Trennfaktor nicht abhängen.

[1]) G. Jäger, Handb. d. Physik XI, 433, 1926.

Bei der hier zu untersuchenden Pumpe ist die Geschwindigkeit des Dampfes nicht homogen und die Form des Strahles nicht genau zylindrisch. Deshalb kann man die quantitative Gültigkeit von (6) nicht erwarten, sondern höchstens eine ihr analog gebaute Beziehung.

Es kommt noch hinzu, daß die Form, in der sich der Strahl nach Austritt aus dem Rohr ausbreitet und seine Dichte durch den Druck des Füllgases

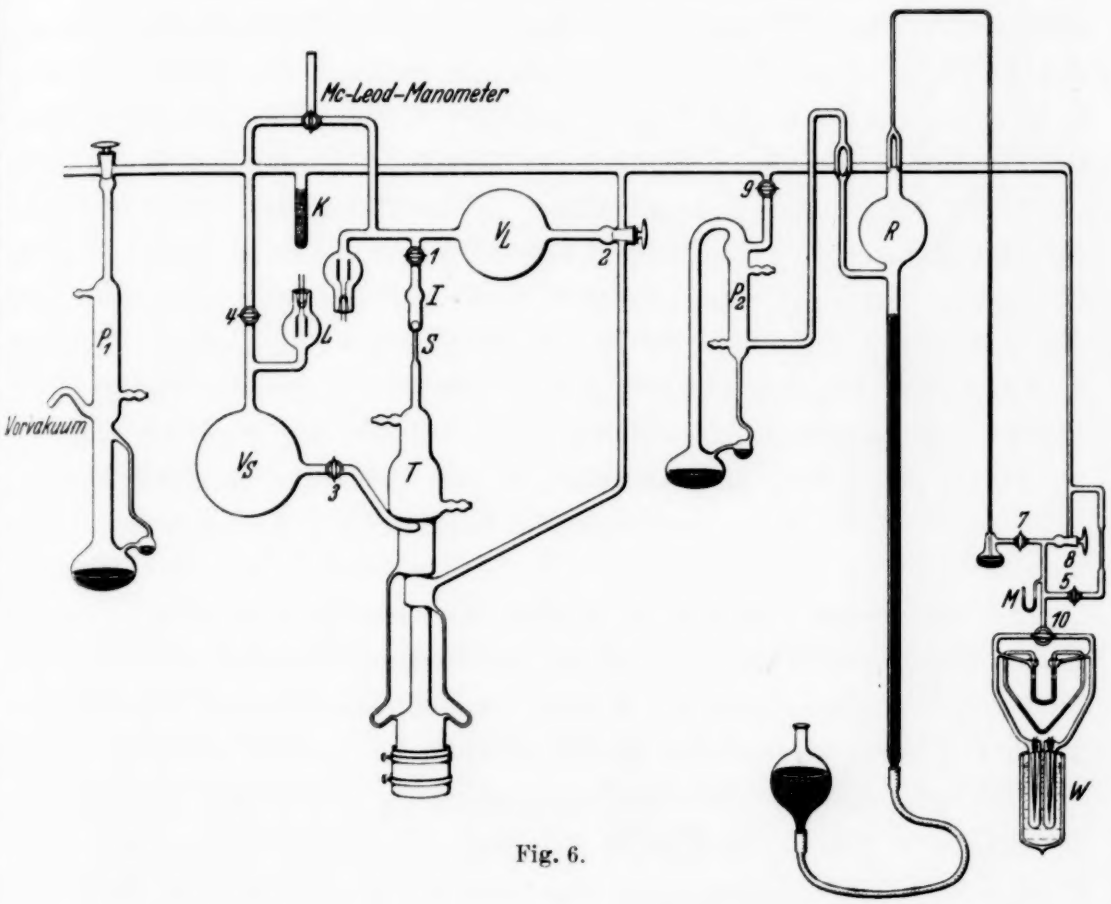



Fig. 6.

bedingt sind. Bei kleinen Drucken wird die Form des Dampfstrahles durch das Füllgas nur wenig beeinflußt werden, so daß sich hier ein vom Druck unabhängiger Trennfaktor ergeben sollte. Da der Staudruck des Quecksilberdampfes $\varrho_Q v^2$ bei $B$ (Fig. 1) gleich dem Druck des Füllgases sein muß, ist mit erhöhtem Druck auch eine größere Heizleistung zur Erzeugung einer ungefähr gleichen Strahlform erforderlich. Eine obere Grenze des Gasdruckes ist dadurch gegeben, daß die Heizleistung nicht beliebig zu steigern ist.

Aus (4) und (6) ist zu erkennen, daß einem mit zunehmendem $v$ vergrößerten Trennfaktor eine Verringerung der pro Sekunde gewonnenen Gasmenge entspricht.

*2. Versuchsaufbau und Meßmethode.* In Fig. 6 ist die Apparatur skizziert, an der die Messungen des Trennfaktors ausgeführt wurden. Die zu untersuchende Trennungspumpe $T$ war, um ein bequem zu bestimmendes Heizmaß zu haben, mit einer elektrischen Heizvorrichtung versehen, die aus einer auf dem Glas (Hartglas) angebrachten Wicklung von Chromnickeldraht bestand, welche nach außen durch eine Asbestschicht isoliert war. Das Volumen der leichten Fraktion $V_L$ hatte 500 cm³, das der schweren $V_S$ 900 cm³ Inhalt. Die Diffusionspumpe $P_1$ diente zum Evakuieren der gesamten Apparatur. Durch passende Stellung der Hähne 1 bis 4 konnte man das Gas zwecks Reinigung an dem Kohlerohr $K$ vorbeizirkulieren lassen. Die verschiedenen Strömungswiderstände wurden der Reihe nach unterhalb des Hahnes 1 angeblasen. In der Skizze ist über der Rohrverengung $S$ noch ein Indikator $I$ für die Zirkulationsströmung zu sehen. Er besteht aus einer dünnwandigen Glaskugel von etwa 0,1 g Gewicht, die in das an $S$ anschließende Rohrstück so genau eingepaßt ist, daß sie in diesem nur langsam abwärts gleitet. Bei entsprechender Heizung der Pumpe und einem Mindestfülldruck von 0,5 mm Hg wird sie von der Strömung angehoben und schwebt an der Stelle der Rohrerweiterung. Wird die Heizung weiter gesteigert, so fällt die Kugel schließlich wieder herab.

Es sollte festgestellt werden, ob sich dieser Indikator als ein praktisches Hilfsmittel für die richtige Einstellung der Heizung brauchen läßt. An dem Spektrum der Glimmlampen $L$ konnte bei den Versuchen mit Ne—He-Gemisch der Trennungsvorgang spektroskopisch beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung wurde die Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit benutzt, wie sie neuerdings z. B. von Farkas[1]) bei Untersuchungen von Gemischen der Wasserstoffisotope angewandt wurde. Wegen der noch starken Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Druck im Gebiet der Drucke, bei denen die Trennungsversuche ausgeführt wurden, wurden die Gase für die Messung auf einen höheren Druck komprimiert. Diesem Zwecke diente die Töpler-Einrichtung, bestehend aus der Pumpe $P_2$ und dem Kompressionsgefäß $R$. Es erwies sich auch hier als günstig, mit zwei Wärmeleitfähigkeitsgefäßen, die sich in dem gleichen Temperaturbad befinden, zu arbeiten, wie dies bei ihrer Anwendung zur Druckmessung üblich ist. Die Anordnung ist in diesem Falle relativ unempfindlich gegen Schwankungen der Außentemperatur. Ein Teil der Apparatur mit den beiden Meßgefäßen ist in Fig. 7 noch einmal

[1]) A. u. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 467, 1934.

gesondert gezeichnet. Als Hitzdraht fand ein Platindraht von 0,1 mm Durchmesser und 15 cm Länge Verwendung, der V-förmig ausgespannt war. Es wurde mit einem Fülldruck von 10 mm Hg gearbeitet. Zunächst wurden beide Gefäße mit dem für die Trennung benutzten Gemisch gefüllt und die Ruhelage des Galvanometers $G$ (Fig. 8) abgelesen. Dann mußte $W_1$ entleert werden, um dann mit dem Inhalt von $V_L$ bzw. $V_S$ wieder auf genau den gleichen Druck angefüllt zu werden. Die Druckgleichheit konnte an dem V-förmigen Differenzmanometer abgelesen werden. Es war zur Erzielung einer ausreichenden Empfindlichkeit mit Vakuumpumpenöl gefüllt. Um die Schenkel nicht unnötig lang machen zu müssen, wurde das Manometer an eine Abschlußvorrichtung $V$ angeschlossen. Es war dies ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr, dessen Besonderheit aus der Skizze Fig. 7 hervorgeht. Bei einer Druckdifferenz von 1 mm Hg wurde die Unterdruckseite des Ölmanometers von dem angeschlossenen Gefäß abgesperrt. Eine genauere Absolutmessung des Druckes als sie mit Hilfe des Manometers $M$ (Fig. 6) möglich war, erwies sich als nicht notwendig. Das Auspumpen von $W_1$ geschah über den Hahn 8, die Füllung über Hahn 7. Die Einstellung der Druckgleichheit ging so vor sich, daß der Gasüberschuß durch Öffnen des Hahnes 5 über eine Kapillare abgepumpt wurde.

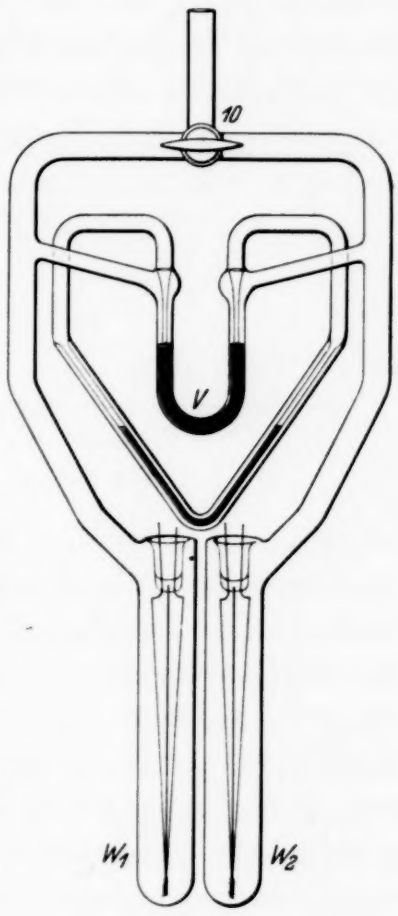


Fig. 7.

Die beiden Gefäße $W_1$ und $W_2$ sind — wie Fig. 8 zeigt — in die Zweige einer Wheatstonschen Brücke geschaltet. Die Widerstände der Hitzdrähte waren nahezu gleich und betrugen bei Zimmertemperatur 6,8 Ohm. Mit Hilfe des veränderlichen

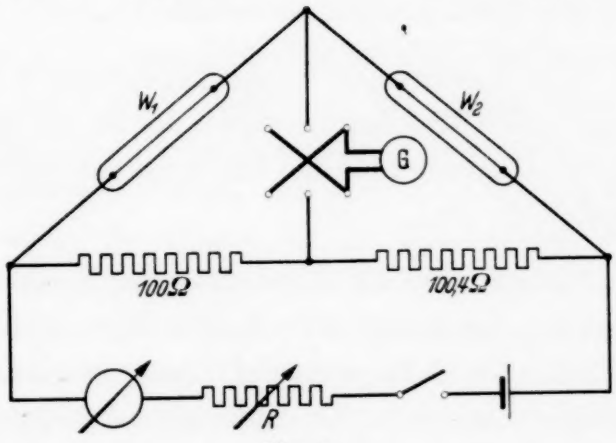


Fig. 8.

Widerstandes $R$ wurde auf immer gleiche Stromstärke bei einer Meßreihe eingestellt. Die Messung des Stromes geschah durch ein Nadir-Amperemeter (480 mA bei 120° Teilung). Stromquelle war ein Akkumulator von 2 Volt. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit wurde durch das Spiegelgalvanometer $G$ (Hartmann und Braun, 1 mm/m $= 165 \cdot 10^{-10}$ Amp.) angezeigt. Es war so eingerichtet, daß sich der Ruhepunkt des Galvanometerzeigers an einem Ende der Skale befand, so daß also das Galvanometer beim Übergang von der Messung der leichten Fraktion zu der der schweren durch einen Umschalter umgepolt werden mußte. Der Zusammenhang zwischen dem Galvanometerausschlag und der relativen Konzentration einer Komponente des Gemisches wurde durch Eichung bestimmt. Bei der Aufnahme der Eichkurve mußte auf gute Durchmischung der Gase geachtet werden; dies wurde durch wiederholtes Hindurchpumpen durch $P_2$ und $R$ erreicht. Die Stromstärke war so gewählt, daß die Empfindlichkeit auf Konzentrationsänderung möglichst groß war. Es zeigte sich, daß bei einem Druck von 10 mm Hg Ne—He die Unsicherheit der Einstellung der Druckgleichheit in beiden Gefäßen eine Unsicherheit des Galvanometerausschlages von 1 bis 2 mm bedingte, d. h. einen Fehler in der Bestimmung des Heliumprozentgehaltes von 1,5% ausmachte. Dies lag innerhalb der Grenzen, in denen die Messungen sich reproduzieren ließen. Bei den anderen untersuchten Gasgemischen wurden die Verhältnisse entsprechend gewählt.

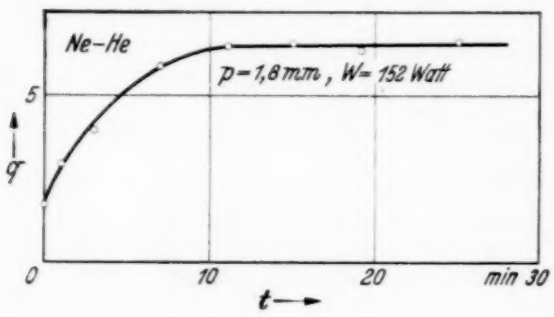


Fig. 9.

*3. Meßergebnisse bei der Trennung von Neon-Heliumgemisch.* Zunächst wurden die Trenneigenschaften der Pumpe an Neon—Heliumgemisch untersucht. Ausgangsmaterial war meist das gebräuchliche Gemisch von 24% He und 76% Ne.

Fig. 9 zeigt die Ergebnisse von Trennungsversuchen bei einem Druck von 1,8 mm einer mittleren Heizung von 152 Watt bei verschieden langen Zeiten. Die Rohrverengung $S$ hatte einen Durchmesser von 3 mm und eine Länge von 5 cm. Als Anfangspunkt der Zeit galt das Anspringen der Kugel I. Man sieht, daß schon nach dieser kurzen Zeit eine merkliche Trennung vorhanden ist und daß der stationäre Zustand nach etwa 10 Minuten erreicht ist.

Bei den folgenden Messungen wurde darum die Versuchsdauer auf 15 Minuten festgelegt. In Fig. 10 ist der Trennfaktor $q$ als Funktion der Heizung $W$ bei den Drucken $p = 1{,}8$ mm und 3,2 mm Hg aufgetragen. Es zeigt sich, daß entgegen der Erwartung, $q$ nicht mit der Heizleistung einfach ansteigt; der Trennfaktor steigt zunächst mit der Heizung an, fällt aber dann wieder ab, durchläuft ein Minimum, um dann erst bei einer höheren Heizleistung den größten Wert zu erreichen. Der dann erfolgende

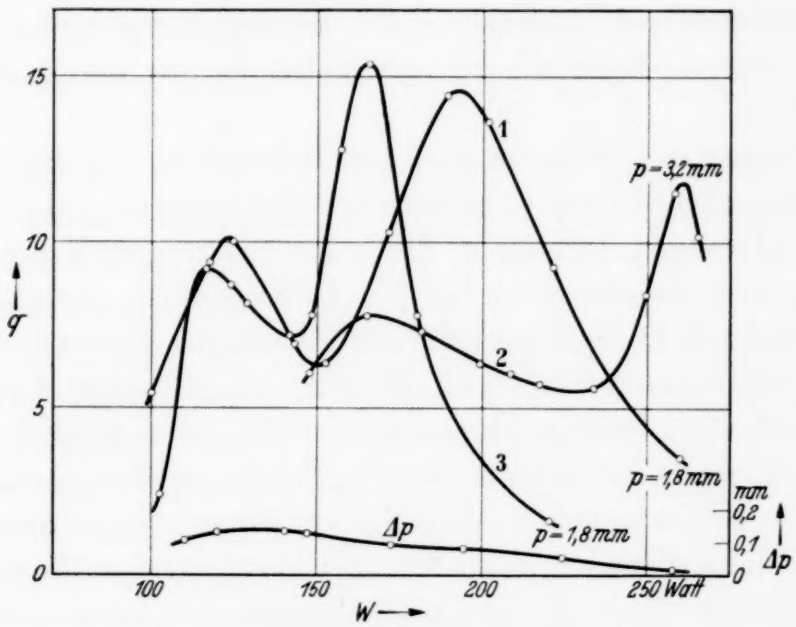



Fig. 10.

Abfall läßt zunächst die Vermutung aufkommen, daß dieser Effekt durch die geringe Trennungsgeschwindigkeit bei der größeren Quecksilberdampfstrahlgeschwindigkeit vorgetäuscht wird. Es wurden deshalb noch einige Trennungen mit wesentlich größerer Versuchsdauer ausgeführt. Hierbei stellte sich jedoch heraus, daß der Kurvenverlauf tatsächlich dem stationären Zustand der Trennung entspricht. Nach einer Versuchsdauer von 90 Minuten war an dem Hauptmaximum keine Steigerung des Trennfaktors zu messen, während bei den größeren Werten von $W$ nur eine minimale Verbesserung zu erreichen war. So stieg z. B. der Trennfaktor für $W = 260$ Watt von 3,5 bei 15 Minuten auf 5,2 bei 90 Minuten an, wonach die Möglichkeit, hier durch eine genügend große Versuchsdauer noch auf den Höchstwert von 14,5 zu kommen, ausgeschlossen werden muß. Bemerkenswert ist, daß das Minimum von $q$ gerade ungefähr in der Mitte zwischen den Werten der Heizleistung liegt, bei denen die Kugel I durch die Gasströmung angehoben wird und wieder herabfällt. Dieses Ergebnis zeigt, daß man mit den vorher entwickelten einfachen Vorstellungen nicht

auskommt. Die Verhältnisse werden dadurch komplizierter, daß die Strömung des Gases, das auf dem Wege von $B$ (Fig. 1) durch $V_L$ an die Stelle $A$ dicht unterhalb der Austrittsstelle des Quecksilberdampfes zurückgeführt wird, einen wesentlichen Einfluß auf die Form des Dampfstrahles haben kann.

Der zunächst beobachtete Anstieg der Kurve entspricht den Erwartungen. Bei sehr starker Heizung ist vermutlich die Kühlung der Glaswand, auf die der Quecksilberdampf auftrifft, nicht ausreichend, um ihn sofort zu kondensieren. Dadurch ergibt sich eine von der ursprünglichen stark abweichende Form des Dampfstrahles, die für die Trennung ungünstig ist.

Der Verlauf der Kurve in dem Gebiet zwischen dem ersten Anstieg und dem schließlichen Abfall ist, wie aus weiteren Versuchen mit verändertem Strömungswiderstand hervorgeht, durch die Gaszirkulation bedingt. Die Wechselwirkung zwischen dem an die Diffusionsstelle zurückkehrenden Gasstrom und dem Dampfstrom ist in den Einzelheiten schwer zu übersehen.

Die Verhältnisse werden noch dadurch komplizierter, daß die verschiedenen Pumpen in ihren Abmessungen nicht genau gleich herzustellen sind. Die Kurve 3, die an einer anderen Pumpe bei dem gleichen Druck wie Kurve 1 aufgenommen wurde, zeigt ein etwas anderes Aussehen, obgleich die Heizwicklungen möglichst gleichartig hergestellt waren, und die wesentlichen Teile die gleichen Abmessungen haben sollten. Ein wichtiger Grund für die Verschiedenheit dürfte in der unterschiedlichen Wandstärke des gekühlten Teiles und in dessen Form zu suchen sein.

Für den günstigen Betrieb einer Apparatur ist es notwendig, die Heizung einer jeden einzelnen Pumpe so einzustellen, daß der Trennfaktor gerade das Maximum hat. Einen Anhaltspunkt hierfür liefert das Absinken der Schwebekugel I. Dies findet in beiden Fällen kurz nach Überschreiten des zweiten Maximums statt. Doch läßt sich diese kritische Heizung in der Praxis nicht sehr scharf festlegen. Die Temperatur des Quecksilbers als ein Kriterium zu wählen, kommt wegen der individuellen Verschiedenheit der Pumpen nicht in Frage. Auch die Druckdifferenz zwischen $V_L$ und $V_s$, die mit dem Trennfaktor zusammen gemessen wurde, zeigt an der Stelle des Maximums von $q$ kein ausgezeichnetes Verhalten, wie aus der in Fig. 10 unten eingezeichneten Kurve ersichtlich ist. So wurde also nach einer anderen Möglichkeit gesucht, die Einstellung des günstigsten Betriebszustandes zu erleichtern. Es wurde der Strömungswiderstand $S$ verändert und der Einfluß auf die Trenneigenschaften untersucht. In Fig. 11 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Kurve 1 zeigt die Mes-

sungen ohne eine Rohrverengung, Kurve 2 ist bereits besprochen, bei Kurve 3 ist eine Kapillare von 1 mm Durchmesser und 3 cm Länge eingeschaltet. Kurve 4 gibt die Trennungsversuche bei geschlossenem Hahn 2, also ohne Zirkulation der leichten Fraktion wieder.

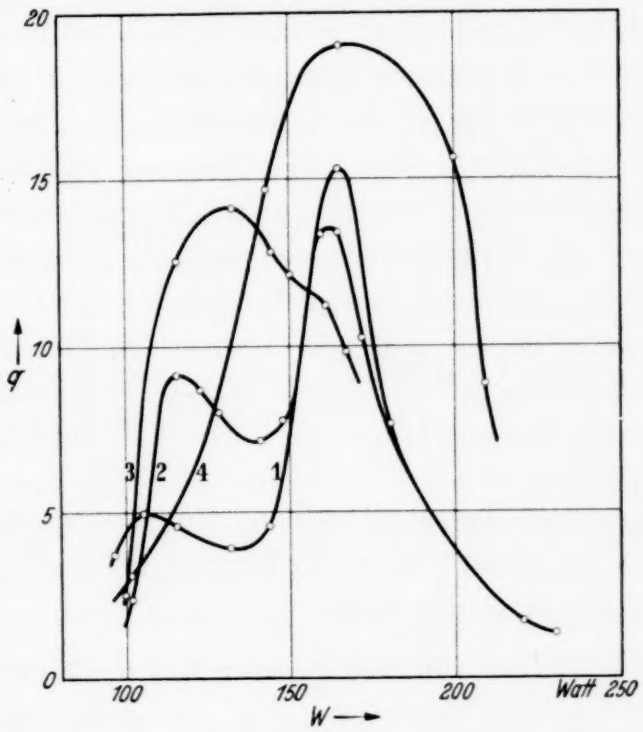


Fig. 11.

Die Kurven stellen wieder den stationären Zustand dar. Die Zeiten sind bei 1 und 2: 20 Minuten, bei 3: 40 Minuten und bei 4: 60 Minuten. Das Einschalten eines größeren Strömungswiderstandes bringt also, wie aus den Messungen hervorgeht, den Vorteil eines breiteren Maximums des Trennfaktors; dagegen ist die Geschwindigkeit der Trennung etwas herabgesetzt und es wird auch der Höchstwert, den man mit dem Widerstand von 3 mm Weite erhalten hat, nicht erreicht. Wegen der Schwierigkeit, die Heizung genau auf das schmale Maximum der Kurve 2 einzustellen, ist der höhere Strömungswiderstand bei einer größeren Apparatur praktisch von Vorteil.

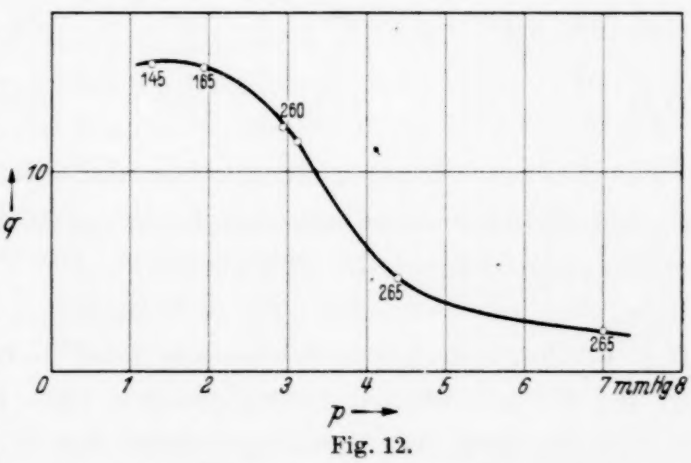


Fig. 12.

Aus Messungen bei verschiedenen Drucken geht hervor, daß der maximale Trennfaktor bei Drucken über 2 mm abnimmt, unterhalb von 2 mm dagegen konstant bleibt. Fig. 12 zeigt $q$ für verschiedene Drucke bei der jeweils aus einer Anzahl von Messungen ermittelten günstigsten Heizung. Bei den Drucken über 3 mm hatte die Heizleistung den Wert 265 Watt, der aus technischen Gründen nicht überschritten wurde. Bei Ne—He-Gemisch ist also der für die Trennung günstigste Druck 2 mm.

*4. Trennung verschiedener Gasgemische.* Es wurden bei gleichem Druck und gleicher Heizleistung verschiedene Gasgemische getrennt. Wegen der Abhängigkeit des Trennfaktors von der Anfangskonzentration wurde stets

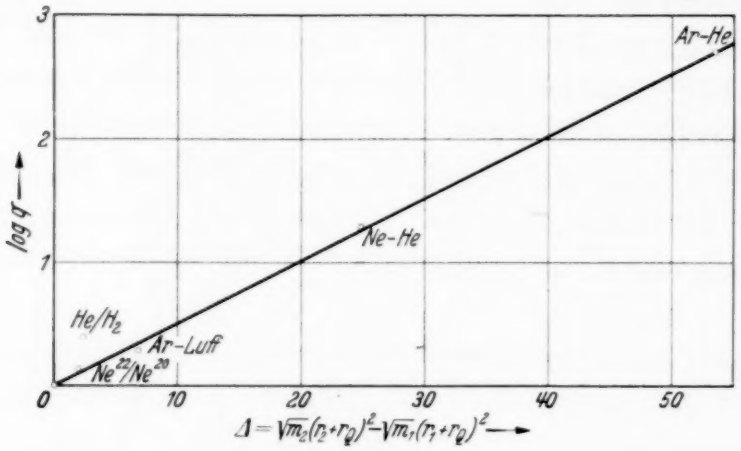



Fig. 13.

die gleiche Ausgangsmischung vom Konzentrationsverhältnis 1 : 1 benutzt. Der Druck war 1,8 mm, die Heizung 165 Watt. In Fig. 13 ist lg $q$ aufgetragen als Funktion der Größe

$$\Delta = \sqrt{m_1}\,(r_1 + r_Q)^2 - \sqrt{m_2}\,(r_2 + r_Q)^2,$$

die der Differenz der reziproken Werte der Diffusionskonstanten proportional ist.

Für die Molekülradien sind folgende Werte eingesetzt:

| | Ar | Ne | Luft | He | $H_2$ | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$(Å) | 1,49 | 1,18 | 1,55 | 0,94 | 1,19 | 1,8 |

Die Meßwerte lassen sich mit Ausnahme des für Helium-Wasserstoff gut einer Geraden zuordnen, was besagt, daß die Gleichung (6) für die verschiedenen Gasgemische Gültigkeit hat. Der Trennfaktor für die Neonisotope, der aus Versuchen an mehrgliedrigen Apparaturen zu 1,2 ermittelt worden war, läßt sich ebenfalls dieser Geraden zuordnen. Daß der Wert für die sehr schnell diffundierenden Gase $He/H_2$ zu groß ausfällt, steht im Einklang mit den Ergebnissen der Trennungsversuche an den Wasserstoffisotopen; es könnte der Grund darin liegen, daß sich hier die in Gleichung (5) gemachte Vernachlässigung bemerkbar macht, da ja die Größe $a$ mit wachsendem $D$ abnimmt.

*5. Trenngeschwindigkeit und Zirkulationsgeschwindigkeit.* Wird die Zirkulation der leichten Fraktion durch Absperren des Hahnes 2 (Fig. 6)

unterbunden, so ist der erzielte Entmischungsgrad am größten. Das in den Dampfstrahl hineindiffundierende und nach oben gepumpte Gasgemisch tritt bei Schwankungen der Dampfgeschwindigkeit an der Pumpstelle gegen den Strom nach unten zurück. Diese Gasbewegung tritt an die Stelle der äußeren Zirkulation. Durch den entstehenden Überdruck wird offenbar die Strahlform in einer für die Trennung günstigen Weise beeinflußt. Hat man einen sehr hohen Strömungswiderstand $S$, der eine schwache Gasströmung ermöglicht, so wird immer noch ein Teil des geförderten Gases auf dem Wege gegen die Pumprichtung im Innern nach unten zurücktreten. Wollte man die Pumpen in Serie schalten, ohne dabei die leichte Fraktion durch die Nachbarpumpe zirkulieren zu lassen, so wäre wegen der dabei auftretenden Druckdifferenz von etwa 1 mm jedesmal eine gewöhnliche Pumpe notwendig, um den Druck wieder auf den ursprünglichen Wert herabzusetzen. Der Aufwand der doppelten Anzahl von Pumpen würde sich nur dann lohnen, wenn der Trennfaktor bei geschlossenem Hahn 2 das Quadrat des im Betrieb mit Zirkulation erhaltenen wäre. Dies wird aber bei weitem nicht erreicht.

Die Pumpe arbeitet in einer Reihenschaltung also dann am günstigsten, wenn ein Strömungswiderstand in den Weg der Gaszirkulation eingebaut wird; seine Größe muß so bemessen sein, daß der Vorgang des Zurücktretens von Gas gegen die Pumprichtung praktisch keine Rolle mehr gegenüber der Zirkulation spielt und daß außerdem der Trennfaktor dabei möglichst groß ist.

Es wurde deshalb zunächst die Gasmenge, die durch den Quecksilberdampf ins Vakuum hineindiffundiert, gemessen. $V_L$ wurde bei geschlossenem Hahn 1 durch 2 evakuiert und dann der zeitliche Druckanstieg nach Schließen von 2 und Öffnen von 1 gemessen. In $V_s$ war der Druck stets $p_0 = 2$ mm Hg. Die Gasmengen $Q$, gemessen in $cm^3 \cdot mm\,Hg \cdot s^{-1}$ sind:

| $Q$ | $H_2$ | He | Ne | Luft |
|---|---|---|---|---|
| $W$ 200 Watt . . . . | $\sim 5$ | $\sim 3$ | 0,05 | 0,005 |
| 147 „ . . . . | | | $\sim 5$ | |

Diese Werte haben natürlich nur orientierenden Wert, weil die hier gegebenen Bedingungen nicht ohne weiteres mit denen im Falle mit Zirkulationsströmung übereinstimmen. Bei der starken Heizung von 200 Watt läßt sich die Messung genauer ausführen als bei 147 Watt, weil bei der schwächeren Heizung die Diffusion bedeutend schneller geht. Bei einer Heizung von 200 Watt ist $Q$ eine lineare Funktion von $\sqrt{m}\,(r + r_Q)^2$ (Fig. 14),

was die Gültigkeit der Gleichung (4) für diesen Fall bestätigt. Dividiert man nämlich die Gleichung (4) durch die Dichte des Gases beim Druck 1 mm Hg, so erhält man

$$Q = \frac{M}{\varrho_0} = \text{const} \cdot p_0 D e^{-a(R-s-x_0)}.$$

Zunächst sollte man erwarten, daß die Stromstärke der Zirkulation für die verschiedenen Gase den so gemessenen Werten von $Q$ entsprechend verschieden ist. Daß dies aber unter Umständen nicht der Fall ist, zeigt der folgende Versuch:

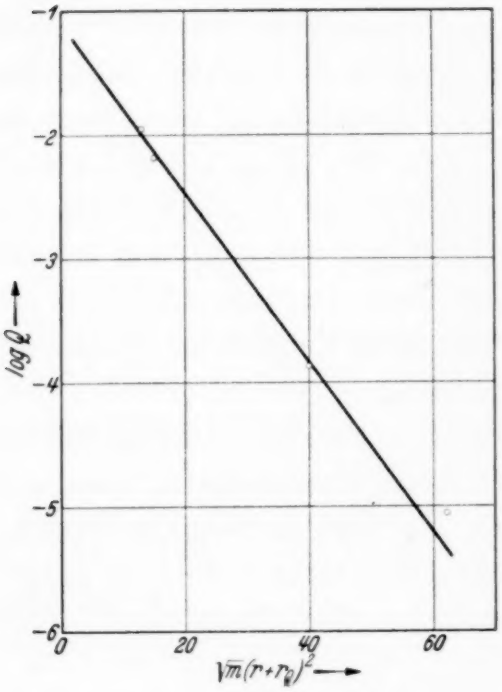



Fig. 14.

Es wurde bei verschiedenen Drucken und für verschiedene Gase die Heizleistung gemessen, die notwendig ist, um eine Stromstärke zu erzeugen, die gerade noch ausreicht, um die Schwebekugel zu tragen. Man sieht aus Kurve Fig. 15, daß die Werte für die um ungefähr drei Zehnerpotenzen verschieden schnell diffundierenden Gase Argon und Wasserstoff nur wenig voneinander abweichen. Die Heizung lag in dem Bereich, in dem der Trennfaktor ein Minimum hat; dem abnormalen Verhalten des Trennfaktors entspricht also auch eine mit dem einfachen Bild über die Diffusion in der Pumpe nicht zu vereinbarende Größe der Zirkulationsgeschwindigkeit. Durch einen genügend großen Strömungswiderstand kann man die Zirkulationsstromstärke an die Pumpgeschwindigkeit ins Vakuum anpassen.

Aus der an einem geraden Rohr gemessenen Druckdifferenz kann die Stärke des Gasstromes auf Grund der Formel von Poiseuille ermittelt werden. An der engsten Kapillare, die bei den Versuchen benutzt wurde, der von 1 mm Durchmesser und 3 cm Länge, ließ sich maximal eine Druckdifferenz von 0,9 mm Hg bei einem mittleren Druck von 1,8 mm messen; daraus berechnet sich für Neon eine Stromstärke von 5 ccm/sec. Für Gase, die langsamer als Neon diffundieren, ist also dieser Strömungswiderstand angebracht, für die schneller diffundierenden dagegen wäre er schon zu groß, um die Trennungsgeschwindigkeit der Pumpe in der Apparatur voll ausnutzen zu können.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Trenngeschwindigkeit und dem Trennfaktor ist aus den Messungen Fig. 11 nicht zu ersehen. Dem gleichen Wert von $q$ entspricht nicht die gleiche Trenngeschwindigkeit, wenn man die Kurven 3 und 2 vergleicht. Im Falle der engsten Kapillare trat schon eine ziemlich starke Stauung über dem Dampfstrahl ein, und ein Teil des Gases trat bei den Schwankungen der Pumpleistung gegen den Strom nach unten zurück, wie dies im Falle ohne Zirkulation vorkommt. Dadurch war die Zeit etwas verlängert. Der Versuch mit geschlossenem Hahn ging deshalb langsamer, weil hier wegen des höheren Druckes eine größere Menge der leichten Fraktion angesammelt werden mußte.

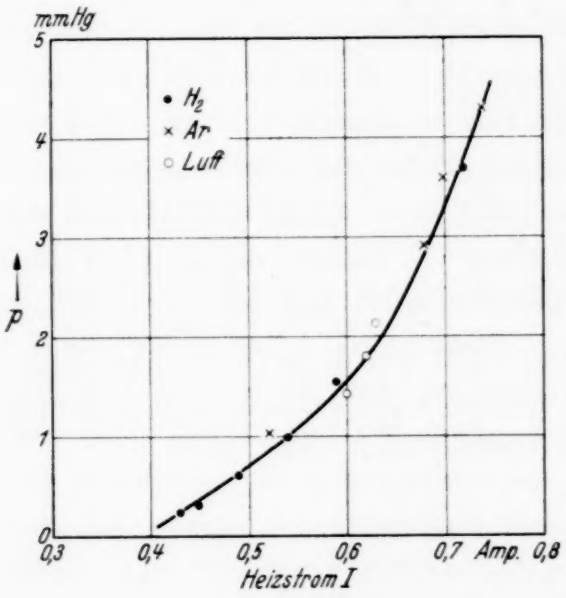



Fig. 15.

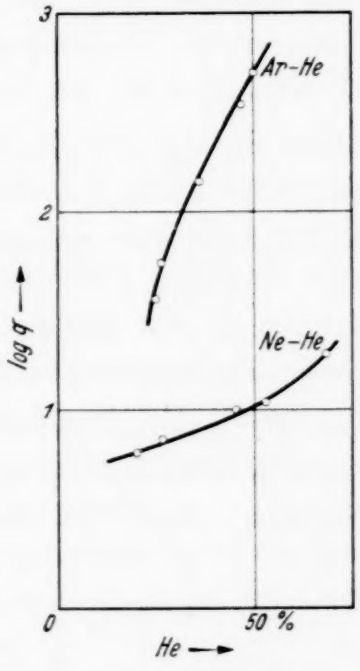



Fig. 16.

*6. Die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Konzentrationsverhältnis.* Bei den Trennungen von Neon—Helium und Argon—Helium war eine Abhängigkeit des Trennfaktors vom Mischungsverhältnis zu beobachten (Fig. 16). Bei den übrigen Gemischen, für die nur ein relativ kleiner Trennfaktor besteht, war sie nicht festzustellen. Darum dürfte dieser Effekt bei Isotopen ebenfalls unwesentlich sein und ist deshalb hier nicht ausführlich untersucht worden.

## *III. Der zeitliche Verlauf der Trennung in einer mehrgliedrigen Apparatur.*

Es soll nun berechnet werden, wie der zeitliche Verlauf des Trennungsvorganges in einer größeren Apparatur von ihrer Gliederzahl, der Anfangskonzentration des gesuchten Isotops, dem Trennfaktor und der Größe des Endvolumens abhängt.

Der Einfachheit halber sollen nur zwei Gase voneinander getrennt werden, und der besseren Anschaulichkeit wegen wird die Anreicherung der relativen Konzentration $y$ des leichteren, anfangs in geringer Menge vorhandenen Isotops verfolgt.

Unter der Bezeichnung eines „Trennungsgliedes" soll eine Pumpe und der rechts daran anschließende Zirkulationskreis der leichten Fraktion $BEG$ verstanden werden (Fig. 2). Die Apparatur sei aus $L$ Gliedern und dem Anfangs- und Endvolumen zusammengesetzt. Im Anfangsvolumen $V_s$ soll die Konzentration $y$ zu allen Zeiten gleich $y_0$ sein, was sich praktisch dadurch erreichen läßt, daß $V_s$ genügend groß gemacht wird. Mit $x$ sei die Nummer des Trennungsgliedes bezeichnet, die mit 0 beginnt, so daß dem Endvolumen $V_L$ die Nummer $L$ zufällt.

Bevor der stationäre Zustand erreicht ist, fließt ein örtlich und zeitlich veränderlicher Strom $I$ der leichten Gaskomponente von links nach rechts durch die Apparatur und ein ebenso großer der schweren in entgegengesetzter Richtung. Der Transport der Gase erfolgt abwechselnd durch Konvektion in den Zirkulationszweigen $B$ und $G$ und durch Diffusion innerhalb der Pumpen zwischen den Stellen $H$ und $D$.

Aus der Kontinuitätsbedingung folgt, daß die zeitliche Änderung der mittleren Konzentration $y$ in der Pumpe $x$ proportional dem Unterschied des Stromes $I$ durch die Schnittflächen 2 und 1 ist. Also:

$$V \frac{\partial y}{\partial t} = I_1 - I_2. \tag{1}$$

$V$ ist das Volumen einer Pumpe und $t$ die Zeit. Denkt man sich das ganze Volumen einer Pumpe in unmittelbarer Nähe der Austrittsstelle $D$ des Quecksilberdampfes vereinigt, so besteht zwischen $H$ und $D$ ein lineares Konzentrationsgefälle; $y$ bezeichnet jetzt die Konzentration am Orte $D$, $y''$ die am Orte $H$, $y'$ und $y'''$ die in den Zweigen $B$ bzw. $G$. Der Diffusionsstrom $I(x)$ in der Pumpe $x$ ist unter dieser Voraussetzung in einfacher Weise gegeben durch

$$I(x) = \frac{AD}{b}\left(y''(x) - y(x)\right). \tag{2}$$

($D$: Diffusionskonstante, $A$: Querschnitt, $b$: Länge des Diffusionsweges.) Der gleiche Strom $I(x)$ fließt auch durch die Schnittfläche, die man sich an der Stelle 1 durch die Apparatur gelegt denken kann. Ist der Rohrquerschnitt $a$ und die Strömungsgeschwindigkeit $v$, so ist

$$I(x) = av\left[y'(x-1) - y'''(x-1)\right]. \tag{3}$$

Wenn im unteren Teil der Pumpe eine gute Durchmischung des zirkulierenden Gases mit dem ruhenden stattfindet, so ist

$$y'''(x-1) = y''(x). \tag{4}$$

Durch Elimination von $y'''$ und $y''$ aus (2), (3) und (4) erhält man

$$I(x) = \frac{y'(x-1) - y(x)}{\frac{1}{av} + \frac{b}{AD}}. \tag{5}$$

Der Strom durch den Schnitt 2 ist $I(x+1)$. Führt man ein neues Zeitmaß $\tau$ gemäß

$$t = \tau \cdot V\left(\frac{1}{av} + \frac{b}{AD}\right) \tag{6}$$

ein, so erhält man aus (1) unter Benutzung von (5) und (6)

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = y'(x-1) - y'(x) + y(x+1) - y(x). \tag{7}$$

Ist $y \ll 1$ und wird das Volumen der Rohrleitung $BE$ vernachlässigt, so gilt

$$y'(x) = q \cdot y(x). \tag{8}$$

Wird jetzt die bisher nur für ganzzahlige Werte von $x$ definierte Funktion $y$ durch eine stetig differenzierbare Funktion für alle Zwischenwerte ergänzt, so können an die Stelle der Differenzen auf der rechten Seite von (7) Differentialquotienten dieser Funktion an Stellen zwischen $x-1$ und $x+1$ treten. Der Fehler, den man macht, wenn man sie durch die an der Stelle $x$ ersetzt, ist wegen der schwachen Krümmung der Kurve nur gering. So erhält man für (7) die Differentialgleichung

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + 2d\frac{\partial y}{\partial x} = 0, \tag{9}$$

wo $2d = q - 1$. Am Anfang der Apparatur ist $y$ zeitlich konstant; also hat man als erste Randbedingung

$$y = y_0 \text{ für } x = 0 \text{ und alle } \tau. \tag{10}$$

Am Ende ist die zeitliche Änderung der Konzentration durch den Strom $I$ an diesem Ort gegeben. Damit (5) auch für $x = L$ Gültigkeit hat, soll das Endvolumen $V_L$ im unteren Teil ebenso wie die übrigen Pumpen gebaut sein; d. h. es ist zwischen das wesentliche Volumen und die Durchtrittsstelle des Gasstromes derselbe Diffusionswiderstand eingeschaltet, wie bei den Pumpen zwischen $D$ und $H$ vorhanden ist. Später wird sich zeigen, daß es auf diesen Diffusionswiderstand nicht ankommt. Es gilt:

$$V_L \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = I(L)$$

oder, wenn $\lambda = V_L/V$ und $\tau$ für $t$ eingeführt wird, hat man also als weitere Randbedingung:

$$\lambda \frac{\partial y}{\partial \tau} = -\frac{\partial y}{\partial x} + (q-1)\, y \quad \text{für } x = L \text{ und alle } \tau. \tag{11}$$

Dazu tritt die Anfangsbedingung

$$y = y_0 \quad \text{für } \tau = 0 \text{ und alle } x. \tag{12}$$

Eine Lösung von (9) ist

$$y = e^{-\mu^2 \tau}(C_1' e^{\sqrt{d^2-\mu^2}\cdot x} + C_2' e^{-\sqrt{d^2-\mu^2}\cdot x}) \tag{13}$$

mit beliebigem $\mu$.

Um die verschiedenen Typen reeller Lösungen aufschreiben zu können, muß man unterscheiden zwischen den vier Fällen:

1. $\mu = 0$;
2. $\mu = m$, wobei $0 < m < d$;
3. $\mu = n$, wobei $d < n < \infty$ und
4. $\mu = d$.

Fall 1 liefert den stationären Zustand:

$$y_1 = A\, e^{2dx} + B;$$

weiter ergeben sich die zeitlich veränderlichen Lösungen:

$$y_2 = e^{-m^2\tau + dx}[C\, \mathfrak{Cof}\, \sigma x + D\, \mathfrak{Sin}\, \sigma x]; \quad \sigma = \sqrt{d^2 - m^2};$$
$$y_3 = e^{-n^2\tau + dx}[E \cos \nu x + F \sin \nu x]; \quad \nu = \sqrt{n^2 - d^2};$$
$$y_4 = e^{-d^2\tau + dx}[G + Hx].$$

Diese vier Grundlösungen werden zunächst so eingerichtet, daß sie die Grenzbedingungen (10) und (11) erfüllen. Für (10) ist erforderlich:

$$A = y_0; \quad B = 0, \quad C = 0, \quad E = 0, \quad G = 0. \tag{14}$$

Aus (11) folgt für $y_1$ nichts Neues. Für $y_2$

$$\mathfrak{Tg}\, \sigma L = \frac{\sigma}{d + \lambda(d^2 - \sigma^2)}, \tag{15a}$$

und für $y_3$

$$\operatorname{tg} \nu L = \frac{\nu}{d + \lambda(d^2 + \nu^2)}, \tag{15b}$$

die zur Bestimmung von $\sigma$ und $\nu$ gebraucht werden. Die Lösung $y_4$ erfüllt (11) dann und nur dann, wenn

$$L = \frac{1}{d + \lambda d^2}. \tag{15c}$$

Es zeigt sich, daß (15a) nur dann eine von 0 verschiedene Lösung $\pm \sigma_1$ hat, wenn $L > \frac{1}{d + \lambda d^2}$ ist; (15b) dagegen weist immer unendlich viele solcher

Lösungen $\pm \nu_n$ auf, wo $\nu_n$ in dem Intervall von $(n-2)\frac{\pi}{L}$ bis $(n-1)\frac{\pi}{L}$ liegt. Die Lösung $\nu_1$ jedoch ist nur ungleich Null, wenn $L < \frac{1}{d + \lambda d^2}$ ist, d. h. gerade dann, wenn die Lösung $\sigma_1 = 0$ ist. Im Falle $L = \frac{1}{d + \lambda d^2}$ werden $\sigma_1$ und $\nu_1$ Null. Von den Funktionen $y$ verschwindet also $y_2\,(\sigma_1)$ und $y_3\,(\nu_1)$. Dafür taucht aber jetzt wegen (15c) die Funktion $y_4$ als Lösung auf.

Das System der Eigenfunktionen von (9) sieht also je nach dem Wert von $L$ und $\lambda$ verschieden aus.

Für $L < \frac{1}{d + \lambda d^2}$ hat man also (abgesehen von dem Faktor $e^{-m^2\tau}$) das System:

$$e^{dx} \sin \nu_1 x;\quad e^{dx} \sin \nu_2 x \ldots e^{dx} \sin \nu_n x \ldots, \qquad (\alpha)$$

für $L = \frac{1}{d + \lambda d^2}$:

$$x\, e^{dx};\quad e^{dx} \sin \nu_2 x \ldots e^{dx} \sin \nu_n x \ldots, \qquad (\beta)$$

und für $L > \frac{1}{d + \lambda d^2}$:

$$e^{dx}\, \mathfrak{Sin}\, \sigma_1 x;\quad e^{dx} \sin \nu_2 x \ldots e^{dx} \sin \nu_n x \ldots \qquad (\gamma)$$

Diese Funktionssysteme sind nicht orthogonal; doch bietet die Orthogonalisierung prinzipiell keine Schwierigkeit. Auf jeden Fall ist die Vollständigkeit vorhanden, wie aus der Theorie des Eigenwertproblems der Wärmeleitungsgleichung[1]) ersichtlich ist. Damit ist also die Möglichkeit der exakten Befriedigung der Anfangsbedingung (12) in jedem der drei Fälle vorhanden. Die Funktion $y_0 = y\,(x, 0)$ kann nach dem jeweils durch $(\alpha)$, $(\beta)$ bzw. $(\gamma)$ gegebenen System von Eigenfunktionen entwickelt werden.

Im folgenden wird für $d$ der Wert 0,1 eingesetzt, was dem experimentell bei den Neonisotopen gefundenen Trennfaktor $q = 1{,}2$ entspricht. Außerdem sei zunächst $\lambda = 1$ gesetzt ($V_L = V$). Der ausgezeichnete Wert von $L$, entsprechend (15c), ist hierbei 9,1. Die Lösung für eine Apparatur mit mehr als 9,1 Gliedern lautet also:

$$y = y_0 e^{dx}\left(e^{dx} + e^{-m^2\tau} D\, \mathfrak{Sin}\, \sigma_1 x + \sum_{i=2}^{\infty} F_i e^{-n_i^2\tau} \sin \nu_i x\right). \qquad (16)$$

In Tabelle 1 sind die für verschiedene $L$ sich ergebenden Werte von $\sigma$ und $\nu$ zusammengestellt, in Tabelle 2 die dazugehörigen Abklingfaktoren $m^2$ und $n^2$.

---

[1]) Courant-Hilbert, Methoden d. math. Phys. 1, 268. 1931.

Tabelle 1.

| $L$ | $\sigma_1$ | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | — | 0,134 | 0,669 | 1,158 | 1,658 |
| 9,1 | — | — | 0,451 | 0,781 | 1,120 |
| 12 | 0,0744 | — | 0,344 | 0,599 | 0,850 |
| 48 | 0,0999884 | — | 0,078 | 0,148 | 0,216 |

Tabelle 2.

| $L$ | $m^2$ | $n_1^2$ | $n_2^2$ | $n_3^2$ | $n_4^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6 | — | 0,028 | 0,456 | 1,351 | 2,76 |
| 9,1 | — | (0,01) | 0,213 | 0,620 | 1,265 |
| 12 | $4{,}65 \cdot 10^{-3}$ | — | 0,128 | 0,368 | 0,731 |
| 48 | $2{,}32 \cdot 10^{-6}$ | — | -0,0161 | 0,0321 | 0,0564 |

Aus der Tabelle 2 erkennt man, daß die Abklingzeit der einzelnen Glieder der Reihenentwicklung von Glied zu Glied rasch abnimmt, und zwar ist der Unterschied zwischen der des ersten und zweiten Gliedes stets am größten. Dies ist in besonders hohem Maße bei längerer Apparatur der Fall. Bei $L = 12$ und 48 wird also der zeitliche Ablauf des Vorganges, abgesehen von einer zu vernachlässigenden kleinen Zeitspanne zu Beginn des Versuches, entscheidend beherrscht von der ersten Funktion der Reihenentwicklung.

Bei der praktischen Durchführung der Approximation der Anfangsverteilung $y_0$ zeigt sich, daß für $L = 48$ diese durch die Funktion

$$y = y_0\, e^{dx} (e^{dx} + D\, \mathfrak{Sin}\, \sigma_1 x)$$

mit dem unten angegebenen Wert für den Koeffizienten $D$ die Konstante $y_0$ schon bis auf eine maximale Abweichung (bei $x = L$) von weniger als $1\,^0/_{00}$ wiedergibt.

Bei $L = 12$, 9,1 und 6 ist eine praktisch befriedigende Darstellung der Anfangsbedingung (12) mit zwei Gliedern zu erhalten.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Koeffizienten.

Tabelle 3.

| $L$ | $D$ | $H$ | $F_1$ | $F_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 48 | — 2,000 902 | — | — | $\sim 10^{-3}$ |
| 12 | — 2,858 | — | — | $\sim$ 0,1 |
| 9,1 | — | — 0,216 | — | 0,05 |
| 6 | — | — | — 1,693 | 0,06 |

In dem hier praktisch wichtigen Fall $L = 48$ liegt der Wert für $\sigma_1$ sehr nahe an $d$; deshalb kann die Gleichung (15a) näherungsweise gelöst

werden, indem die Kurve $\frac{\sigma}{d + \lambda (d^2 - \sigma^2)}$ durch ihre Tangente im Punkte $\sigma = d$ ersetzt wird. Da die Funktion $\mathfrak{Tg}\, \sigma L$ hier schon sehr nahe an 1 liegt, kann sie durch die Gerade $1 - 2e^{-2dL}$ angenähert werden. Dabei erhält man aus (15a)

$$d - \sigma_1 = \frac{2de^{-2dL}}{1 + 2d\lambda}.$$

Die Zeit $\tau_1$, die nötig ist, damit $y$ den stationären Wert bis auf den Abstand von der Größe seines $e$-ten Teiles erreicht, ergibt sich danach zu

$$\tau_1 = \frac{1}{m^2} = e^{2dL}\left(\frac{1}{4d^2} + \frac{2d}{\lambda}\right). \tag{17}$$

Die Zeit $\tau_1$ wächst also linear mit dem Endvolumen. Setzt man $\frac{V}{2d} = V_a$, so ergibt sich

$$\tau_1 = \frac{e^{2dL}(V_a + V_L)}{2d \cdot V}. \tag{17a}$$

$V_a$ stellt hierbei den Teil des Apparaturvolumens dar, der von einem Gasgemisch von der Zusammensetzung des in $V_L$ vorhandenen im Endzustand eingenommen werden würde.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Konzentrationsänderung im Endvolumen wird hiernach für große $L$:

$$g_a = \left(\frac{\partial \frac{y}{y_0}}{\partial \tau}\right)_{\tau = 0,\ x = L} = m^2 e^{2dL} = \frac{2d \cdot V}{V_a + V_L},$$

also unabhängig von $L$. Bei kleineren Gliederzahlen $L$ wächst sie dagegen etwas an, wie die in Tabelle 4 angeführten Werte zeigen.

Tabelle 4. $g_a$ für verschiedene $L$ ($V_L = V$).

| $L$ | 6 | 9,1 | 12 | 48 |
|---|---|---|---|---|
| $g_a$ | 0,062 | 0,056 | 0,051 | 0,033 |

Fig. 17 veranschaulicht die Konzentrationsverteilung $y$ in der zwölfgliedrigen Apparatur zu verschiedenen Zeiten $\tau$.

Bei den Versuchen mit Neonisotopen hatte sich für die Anreicherung des $Ne^{22}$ von der Anfangskonzentration 1 : 10 auf 1 : 1 ohne ein wesentliches Endvolumen mit 48 Gliedern eine Zeit von etwa $1^1/_2$ Stunden ergeben. Aus der obigen Rechnung ergibt sich für die Änderung der Anfangskonzentration um den Faktor 5 mit $\lambda = 0$ die Zeit $\tau = 100$. Damit erhält man

$$V\left(\frac{1}{a\,v} + \frac{b}{A \cdot D}\right) = \frac{t}{\tau} = \frac{5400}{100} = 54. \tag{18}$$

Das Volumen $V$ beträgt 120 cm³, der Querschnitt $A$ ist 7,3 cm² und $b \sim 6$ cm. Die Diffusionskonstante $D$ (errechnet nach der Formel von Meyer) ist bei einem Druck von 2 mm Hg: 140 cm² sec⁻¹. So ergibt sich $b/AD = 0{,}0059$. Hieraus errechnet sich die Geschwindigkeit der Strömung $av = 2{,}3$ cm³ sec⁻¹. Dieser Wert steht mit den Meßergebnissen an der einzelnen Pumpe im Einklang.

Da $b/AD \ll 1/av$ ist, ergibt sich also, daß die Trenngeschwindigkeit einer mehrgliedrigen Apparatur wesentlich durch die Pumpgeschwindigkeit

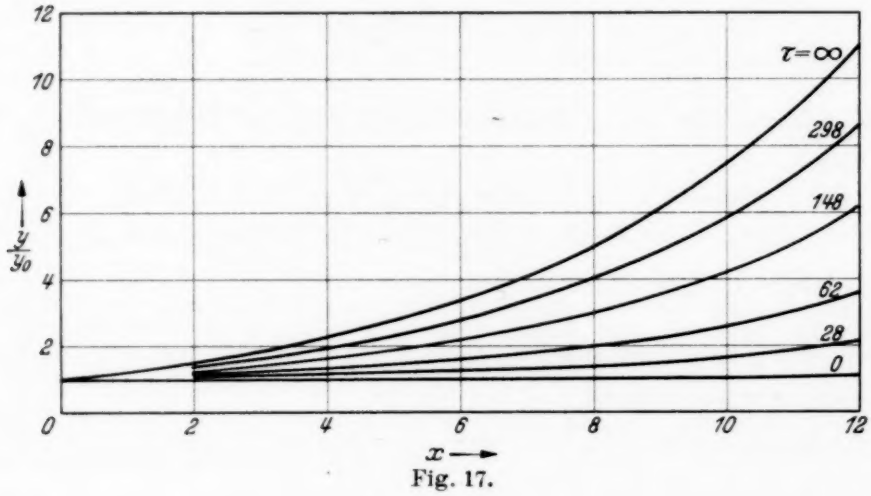


Fig. 17.

der einzelnen Pumpe gegeben ist; denn der Konzentrationsausgleich zwischen den entsprechenden Fraktionen zweier Nachbarglieder erfolgt so schnell, daß sein Einfluß auf die Zeitdauer des Trennungsvorganges vernachlässigt werden kann. Somit kann die bei der Ableitung von Gleichung (9) benutzte Vorstellung, daß das Volumen einer Pumpe an einem Ort konzentriert sei, nachträglich als überflüssig betrachtet werden, ebenso die besondere Bauweise des Endvolumens.

Es soll nun noch abgeschätzt werden, welche Anreicherung nach der oben angestellten Rechnung bei dem eingangs erwähnten Trennungsversuch an Wasserdampf nach 75stündiger Versuchsdauer hätte erwartet werden müssen. Bei einem Radius des Wasserdampfmoleküls von 1,4 Å ergibt sich aus der Kurve Fig. 13 ein Trennfaktor $q = 1{,}23$; die Pumpleistung $av$ kann gleich der beim Neon gesetzt werden, da die Diffusionskonstante von Wasserdampf in Quecksilberdampf um nur weniger als 1% von der des Neon abweicht. $\tau$ ist also 5000. Das Endvolumen $V_L = 1{,}2$ Liter entspricht $\lambda = 10$. Aus (17) und (16) (mit $F_i = 0$) erhält man $y = 81\ y_0$; d. h. das Isotop $O^{18}$, das anfangs in der Konzentration 1 : 600 vorhanden ist, sollte nach dieser Versuchsdauer auf 1 : 7,4 kommen. Da das Versuchsergebnis hinter diesem Erwartungswert um mehr als 25% zurückbleibt,

liegt die Vermutung der Verzögerung des Trennungsvorganges durch die auf der Glaswand befindliche Wasserhaut nahe. Auch die Tatsache, daß bei der weiteren Fortsetzung der Versuche in Zeitabschnitten von 8 bis 10 Stunden, zwischen denen ebensolange Pausen lagen, keine weitere Anreicherung stattfand, spricht dafür. Der Wasserhaut kann durch ein scheinbar vergrößertes Apparaturvolumen Rechnung getragen werden, und man kann annehmen, daß ihr Zustand in der Apparatur bei Beginn jedes der weiteren Versuchsabschnitte stets der gleiche war.

## *IV. Zusammenfassung.*

Die Messungen des Trennfaktors an verschiedenen Gasgemischen zeigen, daß sich dieser bei gleichen Versuchsbedingungen, d. h. gleicher Heizung der Pumpe, gleichem Druck und gleichem Strömungswiderstand im Zirkulationskreis angenähert durch die Formel:

$$\ln q = \text{const}\,(1/D_2 - 1/D_1)$$

darstellen läßt. Hierbei sind $D_1$ und $D_2$ die Diffusionskonstanten der einzelnen Komponenten im Quecksilberdampf, berechnet für den Fall, daß ihre Dichte klein gegen die des Dampfes ist, also $D = {}^1/_3\, l \cdot c$.

Der günstigste Wert des Druckes liegt bei 2 mm Hg.

Durch einen geeigneten Strömungswiderstand ist es zu erreichen, daß der Trennfaktor gegen kleine Änderungen der Heizung unempfindlich ist.

Aus der Rechnung über den zeitlichen Verlauf des Trennungsvorganges in einer größeren Apparatur geht hervor, daß bei dem Versuch zur Trennung von $H_2O^{18}$ und $H_2O^{16}$ die auf der Glaswand befindliche Wasserhaut für die geringe Ausbeute verantwortlich zu machen ist, da kein Grund dafür gefunden werden kann, daß der Trennfaktor des einzelnen Trennungsgliedes und die Trennungsgeschwindigkeit kleiner sein sollte, als bei den Versuchen mit Neonisotopen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Hertz möchte ich auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse bestens danken. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Bereitstellung von Mitteln an Herrn Prof. Hertz diese Arbeit ermöglicht hat, fühle ich mich zu Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

# Untersuchung von Aluminiumoxyden mittels Elektroneninterferenzen.

Von **E. Belwe** in Düsseldorf.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1936.)

Die Durchstrahlung dünner Aluminiumoxydschichten mit schnellen Elektronen liefert Interferenzen, die Schlüsse auf die Struktur der Oxyde zulassen. Die Schichten entstammen 1. einem elektrolytischen Oxydationsverfahren, 2. der Oxydation einer Metallfolie in der Flamme. Elektrolytische Oxydschichten erweisen sich als aufgebaut aus sehr feinkristallinem $\gamma$-$Al_2O_3$. In der Flamme oxydierte Al-Folien bestehen aus dem gleichen $\gamma$-Oxyd in der gewöhnlichen grobkristallinen Form, sie sind ferner von dünnen Aluminiumeinkristallen durchsetzt, die zu Flächengitterinterferenzen Anlaß geben.

*1. Elektrolytisch erzeugte Aluminiumoxyde.* Im Zusammenhang mit mehreren Arbeiten des Laboratoriums, die sich mit der Herstellung und Untersuchung elektrolytischer Aluminiumoxydschichten befaßten, stellte ich Interferenzen schneller Elektronen[1]) ($U \sim 35$ kV) an diesen Schichten zur Bestimmung ihrer Struktur her.

Die Oxydschichten werden normalerweise auf einem Aluminiumblech hergestellt, das im Oxydationsbad als Elektrode dient. Es ist daher naheliegend, für die Untersuchung der oxydierten Oberfläche die Methode der Reflexion von Elektronen zu verwenden. Eine Anzahl Aufnahmen wurde auf diese Weise durchgeführt, auf denen statt eines Interferenzbildes nur diffuse Streustrahlung festzustellen war, in Übereinstimmung mit dem von Steinheil[2]) gefundenen Ergebnis, daß Reflexionsversuche an Aluminiumoxyden, die in Luft bei gewöhnlicher Temperatur oder bei der einer Bunsenflamme gebildet werden, nicht zum Ziele führen. Man muß hieraus schließen, daß die Oberfläche der Oxydschichten wenig dünne Zacken aufweist, die der Elektronenstrahl leicht durchdringen kann. Soll die innere Struktur untersucht werden, so kommt demnach nur die Durchstrahlung dünner $Al_2O_3$-Schichten in Frage.

Nach mehreren Versuchen gelang es, für Aufnahmezwecke ausreichend dünne $Al_2O_3$-Häutchen herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde ein dünnes

---

[1]) Wir haben Herrn Prof. F. Kirchner für die Überlassung einiger Teile einer Elektroneninterferenzapparatur bestens zu danken. — [2]) A. Steinheil, Ann. d. Phys. (5) **19**, 465, 1934.

Al-Blech, dessen Rückseite mit Paraffin verkleidet war, kurzzeitig oxydiert (Stromdichte 0,1 Amp./cm²). Nach Entfernung dieser Paraffinschutzschicht konnte das restliche Aluminium in Salzsäure gelöst werden, das schwer lösliche Oxydhäutchen ließ sich aus der Säure heben und in destilliertem Wasser abspülen. Auf einem gelochten Blech wurde es dann getrocknet und in die Kamera gebracht. Doch erst als die Oxydationsdauer auf 2 bis 3 Sekunden reduziert wurde, ergaben die Häutchen bei der Untersuchung deutliche Interferenzbilder. Diese bestehen durchweg aus zwei ziemlich verwaschenen Debye-Scherrer-Ringen, die, wie unten noch näher ausgeführt wird, den stärksten Interferenzen des $\gamma$-$Al_2O_3$ zuzuordnen sind. Es erwies sich als gleichgültig, ob das Aluminium in Oxalsäure oder in einem Gemisch von Oxal- und Bernsteinsäure oxydiert wurde. Die Strukturen beider unterscheiden sich also nicht voneinander, hingegen zeigen z. B. die Dielektrizitätskonstante und der elektrische Widerstand merkliche Unterschiede[1]).

Wird das Oxydhäutchen in einer kleinen Leuchtgasflamme geglüht, so erhält man ein Pulverdiagramm mit vielen scharfen Ringen, die dem kubisch flächenzentrierten Gitter des $Al_2O_3$, dem sogenannten $\gamma$-$Al_2O_3$ zugeordnet werden können. Die Gitterkonstante ergibt sich zu $7{,}73 \pm 0{,}1$ Å in Übereinstimmung mit den Werten, die andere Verfasser[2]) mit Elektroneninterferenzen bestimmten, während sich aus Röntgenaufnahmen ein Wert von 7,90 Å ergibt[3]). Die Aufnahmen an geglühten $Al_2O_3$-Häutchen zeigen also, daß sich die elektrolytische Oxydschicht bei hoher Temperatur in eine grobkristalline Form des $\gamma$-Aluminiumoxyds umwandelt. Vor dem Glühen des Oxyds, also in dem Zustand, wie die Schichten aus dem Oxydationsverfahren gewonnen werden, zeigen die Interferenzaufnahmen, wie bereits erwähnt, durchweg deutlich zwei verwaschene Ringe, deren Durchmesser, aus mehreren Aufnahmen ermittelt, hier angegeben sind:

| Ringdurchmesser | Aus der Aufnahme berechneter Netzebenenabstand | Zugeordneter Netzebenenabstand bei $\gamma$-$Al_2O_3$ | Indizes |
|---|---|---|---|
| ~ 10 mm | ~ 2,8 (Å) | 2,74 | (220) |
| ~ 20 | ~ 1,4 | 1,37 | (440) |

[1]) Die elektrolytische Oxydation übernahm in allen Fällen freundlicherweise Herr Dr. Th. Rummel im Rahmen seiner Doktorarbeit. (Erscheint demnächst an gleicher Stelle.) — [2]) A. Steinheil, l. c.; J. A. Darbyshire u. E. R. Cooper, Trans. Faraday Soc. **30**, 1046, 1934, Nr. 162. — [3]) W. G. Burgers, A. Claassen u. J. Zernike, ZS. f. Phys. **74**, 599, 1932; R. Brill, ZS. f. Krist. **85**, 323, 1932.

Hieraus ist zu schließen, daß in der elektrolytisch erzeugten Oxydschicht die Kristalle des $\gamma$-$Al_2O_3$ besonders klein sind und daher nur verwaschene Interferenzen ergeben, die den stärksten Reflexionen des normalen Pulverdiagramms zugeordnet sind. Aus der Ringbreite folgt eine Kristallitgröße von etwa einem Elementarbereich. Früheren negativen Ergebnissen mit Röntgenstrahlen zufolge glaubte man auf eine amorphe Struktur des elektrolytisch hergestellten Aluminiumoxyds schließen zu können. Erst Schmid und Wassermann[1]) ist es gelungen, an elektrolytischen Aluminiumoxydschichten Röntgeninterferenzen zu erhalten. Aus dem Auftreten eines sehr breiten, gerade noch ausmeßbaren Ringes schließen sie auf eine sehr feinkristalline Struktur der Oxydschicht. Diese Schlußfolgerung wird durch die zwei dem normalen $\gamma$-$Al_2O_3$ zugeordneten Ringe, wie sie unsere Aufnahmen zeigen, wesentlich gestützt.

2. *In der Flamme oxydierte Aluminiumfolien.* Nähert man einer größenordnungsmäßig 1 $\mu$ dicken Aluminiumfolie eine kleine Leuchtgasflamme, so bildet sich bei genügender Wärmezufuhr momentan ein Stück durchscheinenden Oxyds von der Größe einiger $mm^2$, das in der Flamme sofort zu glühen beginnt. Bringt man ein solches Häutchen in die Kamera, so zeigt die Interferenzaufnahme Debye-Scherrer-Ringe, die denen des gewöhnlichen grobkristallinen $\gamma$-Oxyds vollkommen gleich sind bezüglich Durchmesser und Intensität. Es ist also wieder diese Modifikation des $Al_2O_3$ entstanden.

Unterbricht man hingegen die Oxydation im Augenblick des Entstehens eines grauen Häutchens aus der metallischen Folie, also ehe ein sichtbares Glühen des Häutchens eintritt, so zeigt das Interferenzbild einen gänzlich anderen Aufbau der Schicht an. Außerordentlich intensive Punktinterferenzen (Fig. 1 und 2) deuten auf eine Streuung an einem dünnen Einkristall hin, der nach Bragg und Kirchner[2]) unter diesen Bedingungen wie ein zweidimensionales Gitter wirkt. In einem Falle ist die Umwandlung in das $\gamma$-Oxyd schon soweit fortgeschritten, daß gleichzeitig die zugehörigen Ringe erkennbar werden (Fig. 2).

Eine genauere Untersuchung dieser Punktdiagramme durch Schwenken der Folienebene gegen die Strahlrichtung führte zu dem überraschenden Ergebnis, daß diese Kreuzgitterpunkte dem Aluminiumgitter zuzuordnen

---

[1]) E. Schmid u. G. Wassermann, Hauszeitschr. d. VAW und der Erft-Werke A.-G. für Aluminium, Heft 4/6, April—Juni 1932. — [2]) W. L. Bragg u. F. Kirchner, Nature **127**, 738, 1931; vgl. auch F. Kirchner, Ann. d. Phys. (5) **13**, 53, 1932.

sind. Unter Zugrundelegung eines kubisch-flächenzentrierten Gitters kann man z. B. aus Fig. 1 die Kantenlänge $a$ des Würfels berechnen, dessen eine Seitenfläche in diesem Bilde um $45^0$ gegen die Strahlrichtung geneigt ist,

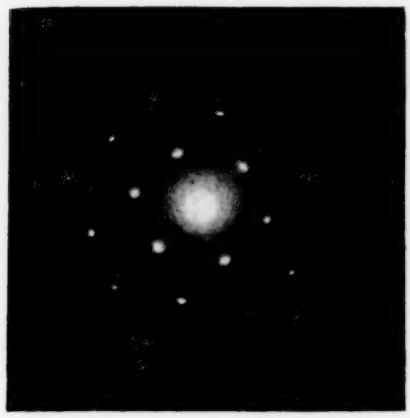


Fig. 1. Flächengitterinterferenz, entstanden an einem in das $Al_2O_3$-Häutchen eingebetteten Al-Kristall, dessen Ebene (110) parallel zur Folie ist.



Fig. 2. Durchstrahlung eines gleichen Häutchens wie bei Fig. 1. (100) des Al-Kristalls steht senkrecht zum Strahl. Gleichzeitig treten die stärksten Ringe des $\gamma$-$Al_2O_3$ auf.

man findet für $a$ einen Wert von $4{,}08 \pm 0{,}05$ Å, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem des Aluminiums (4,04 Å) übereinstimmt. Als Ursache der Einkristallbildung kann ein Schmelzvorgang angenommen werden, zu dem die erforderliche Wärme einerseits die Flamme, andererseits das oxydierende Aluminium liefert. Das Oxydhäutchen bleibt dann von Metalleinkristallen durchsetzt, zu denen es die Sauerstoffzufuhr verhindert. Am Rand des oxydierten Bereichs, also an einer Stelle großer Wärmeableitung durch das umgebende Metall, tritt noch keine Einkristallbildung auf, wie Fig. 3 zeigt; die dort sichtbaren Debye-Scherrer-Ringe des Aluminiums deuten auf eine Regellosigkeit größerer Metallkristalle hin. Am häufigsten stellen die Kristalle sich so ein, daß die Ebene (110) parallel zur Folie ist. Dann erhält man bei senkrechter Durchstrahlung Fig. 1. Diese Aufnahme wurde auch schon von Steinheil (l. c.) gefunden, seine Deutung als hexagonales $\beta$-$Al_2O_3$ kann hiernach nicht aufrechterhalten werden. Die künstlich schwer herstell-



Fig. 3. Der Elektronenstrahl trifft das oxydierte Stück in der Al-Folie am Rand, die Metallkristalle sind dort ungeordnet und geben zu Debye-Scherrer-Ringen Anlaß.

bare $\beta$-Modifikation wird auch in der Bunsenflamme kaum entstehen können.

Der hier dargestellte Vorgang in der Aluminiumfolie erinnert an die von Lassen und Brück[1]) geschilderte Einkristallbildung beim Aufdampfen von Silber auf Steinsalz, bei der gleichfalls eine Erwärmung der Unterlage zum Wachstum der Metalleinkristalle erforderlich ist.

Die Arbeit wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München als Diplomarbeit ausgeführt. Für die Erteilung der Aufgabe und die stete Anteilnahme an dem Fortgang der Arbeit sage ich Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann besonderen Dank. Ebenfalls danke ich Herrn Dr. H. Raether für viele wertvolle Ratschläge.

*Düsseldorf*, den 29. Februar 1936.

[1]) H. Lassen u. L. Brück, Ann. d. Phys. (5) **22**, 65, 1935.

# Zur Quantentheorie der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungskurve.

Von **N. Akulov** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1936.)

Es wird das quantentheoretische Vektormodell des Atoms auf ferromagnetische Einkristalle übertragen und in Übereinstimmung mit der Erfahrung gezeigt, daß die Energiedifferenz des Kristalls für die Lagen des resultierenden Spins parallel den Richtungen schwerer und leichter Magnetisierung der zehnten Potenz der Sättigungsintensität proportional ist. Der dabei erhaltene Ausdruck für die Anisotropiekonstante ermöglicht, die Magnetisierungskurve für eine beliebige Temperatur, die nahe dem Kuriepunkt liegt, zu berechnen (bei bekannter Sättigungsintensität als Funktion der Temperatur).

Die Austauschenergie der Elektronen in ferromagnetischen Einkristallen hat einen Minimalwert, wenn die Spinmomente der Elektronen einander parallel gerichtet sind. Dadurch wird nach der Theorie von Weiss-Heisenberg die spontane Magnetisierung erklärt. Da aber ferromagnetische Einkristalle energetisch anisotrop sind, hängt die innere Energie des Kristalls nicht nur von dem Absolutwert des resultierenden Spinmomentes $\mathfrak{s}$ pro cm$^3$, sondern auch von seiner Richtung relativ zu den Hauptachsen des Kristalls ab. Wir können daraus schließen, daß es außer der Austauschenergie, die im allgemeinen von der Richtung der resultierenden Spine unabhängig ist, einen Teil der inneren Energie abgibt, die nicht durch elektrische Austauschkräfte $(\mathfrak{s}_i \mathfrak{s}_j)_e$, sondern durch die magnetischen Kräfte verursacht wird.

Nach heutigen Anschauungen ist dies die Energie der Koppelung zwischen den magnetischen Spinmomenten $\mathfrak{s}_i$ und dem inneren magnetischen Feld des Atoms $(\mathfrak{s}_i l_i)$.

Die Energie $(\mathfrak{s}_i \mathfrak{s}_j)_e$ spielt die wichtige Rolle bei der Berechnung der Sättigungsintensität $I_s^{(t)}$ als Funktion der Temperatur. Die Energie $(\mathfrak{s}_i l_i)$ führt zur energetischen Anisotropie des unverzerrten Kristalls und ist also von großer Bedeutung, für die Berechnung der Magnetisierungskurve, d. h. der Projektion spontaner Magnetisierung $(I_s^{(t)})$ auf die Feldrichtung, als Funktion der Feldintensität[1]). Außerdem gibt es die Energie der magnetischen Koppelung zwischen Spinmomenten $(\mathfrak{s}_i \mathfrak{s}_j)_m$, die bei der Berechnung der Verzerrungsenergie des Kristalls und der Magnetostriktion sehr wichtig ist[2]).

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **69**. 78. 1931. — [2]) N. Akulov, ebenda **52**. 389. 1928; R. Becker, ebenda **62**. 253. 1930.

Wir sehen also, daß die energetischen Beziehungen in ferromagnetischen Einkristallen denen ganz ähnlich sind, die bei der Betrachtung der Multiplizitätstruktur zutreffen.

Man unterscheidet nämlich im Atom drei Arten der Koppelungskräfte.

1. Eine starke elektrische Koppelung zwischen Spinmomenten der Elektronen $(\mathfrak{s}_i\,\mathfrak{s}_j)$.

2. Schwache Koppelung des Spinmomentes mit dem Kreismoment $(\mathfrak{s}_i\,l_i)$, oder im allgemeinen mit dem inneren Magnetfeld.

3. Schwächere magnetische Koppelung zwischen Kreismomenten oder Spinmomenten $(\mathfrak{s}_i\,\mathfrak{s}_j)_m$.

Dabei nimmt man an, daß die Energie dieser zweiten Art der Koppelung der Projektion des resultierenden Spinmoments auf die Richtung des Kreismoments proportional ist $(\mathfrak{s}_l)$. Daraus folgt, daß *zwei Systeme, die verschiedene Größe des Absolutwertes des Spins* $\mathfrak{s}$, *aber ein und dieselbe Größe von* $\mathfrak{s}_l$ *haben, zwar verschiedene Größe der Austauschenergie* $(\mathfrak{s}_i\,\mathfrak{s}_j)_e$, *aber eine und dieselbe Größe der Energie* $(\mathfrak{s}_i\,l_i)$ haben werden. Da aber diese Energie laut Obengesagtem in ferromagnetischen Einkristallen die energetische Anisotropie verursacht, können wir annehmen, daß sie auch der Projektion $\mathfrak{s}_\varrho$ des resultierenden Spins $\mathfrak{s}$ auf die Richtung $\varrho$ des inneren Magnetfeldes (die Richtung der leichteren Magnetisierung) proportional ist (mindestens bei kleinen Winkeln zwischen $\varrho$ und $\mathfrak{s}$).

Wir werden zeigen, daß dies uns ermöglicht, die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungskurve in quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erklären.

Betrachten wir einen Übergang des Kristalls vom absoluten Nullpunkt zu einer Temperatur $t$, die ziemlich weit vom Curie-Punkt entfernt ist. Bei diesem Übergang steht ein Teil der Spine antiparallel zu den anderen und demzufolge vermindert sich der Absolutwert des Spins von $\mathfrak{s}_0$ auf $\mathfrak{s}_t$.

*Die Anisotropieenergie ändert sich dabei so, als ob das Spinmoment* $\mathfrak{s}_0$ *sich nicht verminderte, sondern sich unter dem Winkel* $\vartheta$ *richtete und präzessiere, so daß die Projektion* $\mathfrak{s}_\varrho = \mathfrak{s}_0 \cos\vartheta$ *des Spins* $\mathfrak{s}_0$ *auf* $\varrho$ *die Größe* $\mathfrak{s}_t$ *hat* (siehe Fig. 1). Da aber der Absolutwert des Spins der Sättigungsintensität $I$ proportional ist, hat man

$$\frac{\mathfrak{s}_t}{\mathfrak{s}_0} = \frac{I_t}{I_0} = \cos\vartheta. \tag{1}$$

Kennt man die energetische Anisotropie für den absoluten Nullpunkt, so kann man bei der Benutzung von (1) diese Anisotropie für die Tem-

peratur $t$ und damit auch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungskurve berechnen.

Aus dem Anisotropiegesetz der Kristalle mit regulärem Gitter erhält man die bekannte biquadratische Beziehung für die energetische Anisotropie:

$$T = T_0 + 2K(S_1^2 S_2^2 + S_2^2 S_3^2 + S_3^2 S_1^2). \tag{2}$$

Aus Symmetrieeigenschaften folgt dabei, daß diese Beziehung bei einer beliebigen Temperatur zwischen Null und dem Curie-Punkt gültig werden muß. Demzufolge kann die Temperaturabhängigkeit von $T$ durch die Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstante $K$ bestimmt werden. Um diese letztere zu berechnen, werden wir zuerst die Veränderung der Energie des Kristalls ermitteln, wenn der resultierende Spin $\mathfrak{s}_0$ aus der Richtung $\mathfrak{L}$ (für Fe [100]) in eine Richtung übergeht, die mit $\mathfrak{L}$ den Winkel $\vartheta$ bildet.

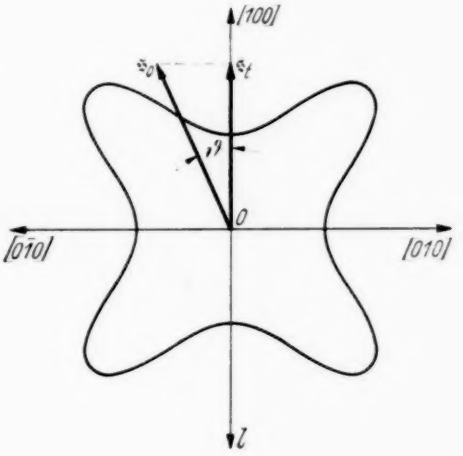


Fig. 1.

Setzt man in (2)

$$\left.\begin{aligned} s_1 &= \cos\vartheta, \\ s_2 &= \sin\vartheta\cos q, \\ s_3 &= \sin\vartheta\sin q, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

so erhält man bei kleinen $\vartheta$

$$T = T_0 + 2K_0\vartheta^2, \tag{4}$$

wo $K_0 = K_{t=0}$. Nun hat man aus (1) bei kleinen $\vartheta$:

$$\vartheta^2 = 2\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}. \tag{5}$$

Setzt man (5) in (4) ein, so findet man:

$$T_{100}^{F} = T_0 + 4K\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}. \tag{6}$$

In derselben Weise erhält man für die Energie des Kristalls, wenn der resultierende Spin unter dem Winkel $\vartheta$ zur digonalen Achse ([110]) steht:

$$T_{100} = T_0 + \frac{K_0}{2}(1 - 2\vartheta^2 - 2\vartheta^2\sin^2 q + 4\vartheta^2\cos^2 q), \tag{7}$$

wo $\vartheta$ der Winkel zwischen $\mathfrak{s}$ und [110] ist.

Bildet man den Mittelwert bei gleichwahrscheinlichem $\varphi$ (wegen der Präzession des Spins um [110]), so erhält man:

$$\overline{T}_{110} = T_0 + \frac{K_0}{2}(1 - \vartheta^2) \tag{8}$$

oder nach (5)

$$\overline{T}_{110} = T_0 + \frac{K_0}{2}\left[1 - 2\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}\right]. \tag{9}$$

Zuletzt findet man für die Energie des Kristalls, wenn $\mathfrak{s}_0$ mit der Richtung der schwereren Magnetisierung ([111]) den Winkel $\vartheta$ bildet, aus (2)

$$T_{111} = T_0 + \tfrac{2}{3} K_0 (1 - 2\vartheta^2) \tag{10}$$

oder nach (5)

$$T_{111} = T_0 + \frac{2}{3} K_0 \left(1 - 4\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}\right). \tag{11}$$

Man sieht also, daß man bei $H \parallel [100]$ die Vergrößerung des Energieniveaus für die Koppelung zweiter Art hat, umgekehrt hat man bei $H \parallel [110]$ eine Verkleinerung, ebenso wie auch im Falle $H \parallel [111]$.

Aus (6), (9) und (11) erhält man für die Energiedifferenzen:

$$\overline{T}_{110} - \overline{T}_{100} = \frac{K_0}{2}\left(1 - 10\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}\right) \tag{12}$$

und

$$\overline{T}_{111} - \overline{T}_{100} = \frac{2K_0}{3}\left(1 - 10\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}\right). \tag{13}$$

Nach (2) sind aber diese Differenzen

$$T_{110} - T_{100} = \frac{K_t}{2} \tag{12I}$$

und

$$T_{111} - T_{100} = \tfrac{2}{3} K_t. \tag{13I}$$

Durch Vergleich von (12) mit (12I) erhält man für die Anisotropiekonstante:

$$K_t = K_0\left(1 - 10\frac{I_s^{(0)} - I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}\right). \tag{14}$$

Dieselbe Formel findet man auch durch Vergleich von (13) mit (13I). Da bei Temperaturabhängigkeit die Sättigung $I_s^{(1)}$ bekannt ist, so ergibt (14) die Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstante.

Für die Temperaturen, die nicht in der Nähe des Curie-Punktes liegen, d. h. für kleinen $I_s^{(0)} - I_s^{(t)}$, kann man die Formel (14) auch in der folgenden bequemeren Gestalt darstellen [1]):

$$K_t = K_0 \left[\frac{I_s^{(t)}}{I_s^{(0)}}\right]^n, \tag{15}$$

wo

$$n = 10. \tag{15$^1$}$$

Um die Formel (15) zu prüfen, können wir $K_t$ nach dem Verlauf der Magnetisierungskurven für $H \parallel [100]$, $H \parallel [110]$ und $H \parallel [111]$ berechnen.

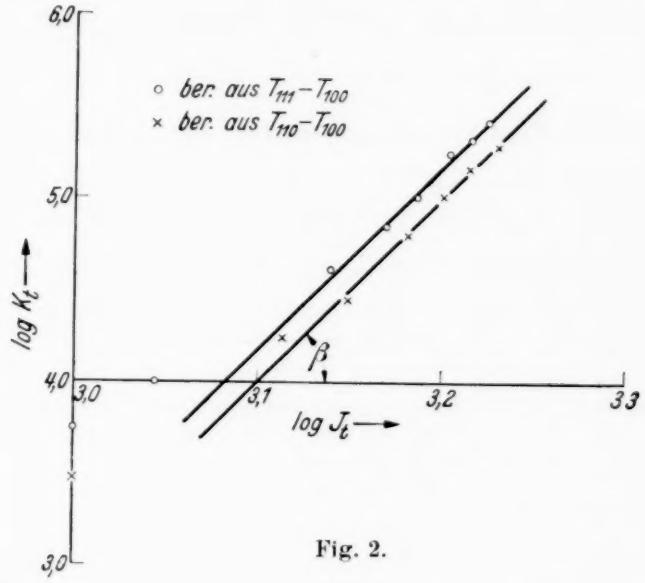



Fig. 2.

Für die Arbeit des äußeren Feldes bei der Magnetisierung bis zur Sättigung in der Richtung $\mathfrak{s}\,(s_1\, s_2\, s_3)$ hat man

$$\int_0^{I_s^{(t)}} H_s \,\mathrm{d}\, I - \int_0^{I_s^{(t)}} H_{100} \,\mathrm{d}\, I = 2 K_t \sum_{i<j} S_i^2 S_j^2. \tag{16}$$

Daraus folgt

$$\int_0^{I_s^{(t)}} (H_{110} - H_{100}) \,\mathrm{d}\, I = \frac{K_t}{2}, \tag{17}$$

$$\int_0^{I_s^{(t)}} (H_{111} - H_{100}) \,\mathrm{d}\, I = \frac{2}{3} K_t. \tag{18}$$

[1]) Im allgemeinen kann man zeigen, daß $K_t = K_0 P_4 (I_s^{(t)}/I_s^{(0)})$, wo $P_4(x)$ das vierte Legrendresche Polynom ist. Siehe z. B. die Arbeit von Kirensky, die bald erscheint.

Diese Integrale können auf Grund der von Honda, Kaya und Massimoto gemessenen Magnetisierungskurven graphisch ausgewertet werden.

Dabei erhält man für $K_t$ nach Formel (17) bzw. (18) die Werte, deren Logarithmen in Abhängigkeit von $\lg J_s^{(t)}$ in Fig. 2 dargestellt sind.

In Übereinstimmung mit (15) hängt $\lg K_t$ linear von $\lg I_s^{(t)}$ ab und man findet ferner in Übereinstimmung mit (15′) für den Neigungswinkel $\beta$

$$\operatorname{tg}\beta = n = 10{,}03. \tag{19}$$

Die Übereinstimmung mit (15′) im Temperaturintervall von 20 bis 400° C ist sehr befriedigend. Bei höheren Temperaturen bemerkt man die Abweichungen, wie man es auch erwarten konnte, da hier $I_s^{(0)} - I_s^{(t)}$ schon nicht klein ist.

*Moskau,* Magnetisches Laboratorium des Phys. Inst. der Universität.

# Zum Problem der unregelmäßigen Verteilung des ThC″ [1]).

Von **Joh. Zirkler** in Berlin-Nikolassee.

(Eingegangen am 17. März 1936.)

Durch fraktionierte Fällungsversuche wird die lineare Verteilung des Radioelementes ThC″ in der $Tl^{\cdots}$-Masse nachgewiesen.

Für die Beurteilung meiner Verteilungsversuche mit ThC″ interessiert es, ob der radioaktive Indikator, der in unwägbarer Menge vorliegt, bei der chemischen Reaktion mitgefällt oder mitgerissen wird.

Zur Klärung dieser Frage wurde aus Sulfatmischungen von $Tl^{\cdot}$ und $Tl^{\cdots}$-Ionen nach Indizieren mit dem radioaktiven Isotop das dreiwertige Tl mit Ammoniak fraktioniert gefällt: der Quotient aus den prozentualen Gesamtanteilen gefällter $Tl^{\cdots}$-Mengen und gemessener Intensitäten ist konstant; der Indikator ist also homogen in der Masse des gefällten $Tl^{\cdots}$ verteilt.

| $Tl^{\cdot}$ g | $Tl^{\cdots}$ g | $\frac{Tl^{\cdot}}{Tl^{\cdots}}$ | % Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität am gefällten $Tl^{\cdots}$ | $Tl^{\cdots}$ gefällt | $\frac{\%\ Tl^{\cdots}}{\%\ \text{Intensität}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0227 | 0,0564 | 0,42 | 4,6 % | 10 % | 2,2 |
| 0,0227 | 0,0564 | | 15 | 33,8 | 2,2 |
| 0.0227 | 0,0564 | | 19,6 | 42,9 | 2,1 |
| 0,0113 | 0,0284 | 0,42 | 5,3 | 9,6 | 1,8 |
| 0,0113 | 0,0284 | | 29,3 | 62,4 | 2,1 |
| 0,0113 | 0,0284 | | 41 | 91 | 2,2 |

Daß ein eventuelles Mitreißen an voluminösen Hydroxylniederschlägen bei meinen Versuchen keine Rolle spielt, ergaben ferner Versuche mit Aluminiumsulfat und Samariumnitrat: mischt man diese Salzlösungen mit ThC″, so ist an den mit $NH_3$ gefällten Hydroxyden praktisch keine γ-Aktivität nachweisbar.

Die γ-Messungen wurden mit dem Strahlungsapparat nach Kolhörster durchgeführt; Herr Prof. Kolhörster leistete wertvolle Ratschläge bezüglich Kapazitätsanordnung derselben; desgleichen haben sich Günther und Tegetmeyer, Braunschweig bei der Argonfüllung des Apparates, der

[1]) Joh. Zirkler, ZS. f. Phys. **89**, 439, 1934; **93**, 477, 1935; **98**, 75, 1935; 98, 790, 1936.

sich vorzüglich bewährt — verdient gemacht. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung erlaubte es, größere Intensitäten, die störende chemische Einflüsse auf die Lösungen ausüben können, zu vermeiden; wenn ein großer Teil der Versuche mit 5 bis 6 mg Radiothor als Ausgangsmuttersubstanz hat gemacht werden können, so ist in diesem Zusammenhang auch auf das Verfahren der Auergesellschaft-Berlin aufmerksam zu machen, den aktiven Niederschlag im Thornator über Kohle zu sammeln.

Zum Schluß bitte ich Fachkreise des In- und Auslandes, mir Parallelversuche mit dem Thalliumisotop der Aktiniumreihe AcC″ zu ermöglichen: bei diesen Versuchen würden drei ungerade Isotope vom Atomgewicht 203, 205, 207 (radioaktiv) vorliegen; der Unterschied des Atomgewichtes von AcC″ gegenüber demjenigen des ThC″ um $^1/_2$% würde wertvolle Einblicke über Einflüsse der Kernmasse und ihre Gesetzmäßigkeit ergeben.

*Berlin*, 16. März 1936.

# Über die Temperaturabhängigkeit der zur Temperaturmessung dienenden Eigenschaften.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 6. März 1936.)

Es wird der zuerst von Chappuis zwischen den Gasthermometer*angaben* $t_\beta$ und der Spannungskoeffizienten*änderung* bei $H_2$, $N_2$ und $CO_2$ experimentell nachgewiesene Zusammenhang, im Gegensatz zu den relativistischen Temperaturkonzeptionen, in der Form des Theorems über die Temperaturkoeffizientenänderung der zur Temperaturmessung benutzten Eigenschaftsgrößen *verallgemeinert* und dessen Verbindung mit dem zweiten Hauptsatz und dem Auswahltheorem besprochen. Es ist auch erklärt, daß das Chappuissche Theorem die nötige *theoretische* Grundlage der Extrapolationsmethode bei der $\psi_0$-Bestimmung liefert.

## *1. Allgemeine und historische Bemerkungen zur Fragestellung.*

Es ist für die thermodynamische Theorie der Zustandsgleichung die Genauigkeit der Temperaturbestimmungsmethode besonders wichtig. Dabei ist auch im allgemeinen unentbehrlich z. B. die Abhängigkeit der wahren Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{0^0,\,t}$ bzw. $\alpha_{0^0,\,t}$ von der Temperatur $t$ zu berücksichtigen.

Doch ist dies mit der sekundären (empirischen) Begriffsbestimmung der wahren Temperatur

$$t = \frac{p - p_0}{p_0 \beta_{0^0,\,t}} = \frac{V - V_0}{V_0 \alpha_{0^0,\,t}} \tag{1}$$

insofern nicht verträglich, als man dabei den *linearen* Zusammenhang zwischen $t$ und $p$ bzw. $V$ voraussetzt. Im letzteren Falle stellten die beiden Größen $\beta_{0^0,\,t}$ bzw. $\alpha_{0^0,\,t}$ in (1) notwendigerweise konstante Parameterwerte dar, so daß die Gleichungen (1) stets und genau nur das Charlessche bzw. Gay-Lussacsche Gesetz ausdrücken konnten. Man meint, sich dieser Vorstellung bedienend, daß sogar die neuerdings experimentell und theoretisch bestimmbaren $\beta_{0^0,\,t}$- bzw. $\alpha_{0^0,\,t}$-Temperaturabhängigkeiten bloß den Schwankungen der Messungs- und Rechnungsresultate bzw. systematischen Fehlerquellen entstammen.

In der Tat ist die Annahme des *linearen* Zusammenhanges zwischen $t$ und $p$ bzw. $V$ in der Gleichung (1) der Identifizierung der *wahren empiri-*

*schen* Temperatur $t$ mit den *Thermometerangaben* $t_\beta$ bzw. $t_\alpha$ gemäß den Formeln

$$t_\beta = \frac{p - p_0}{p_0 \beta_{0^0,\ 100^0}} = 100\,\frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}$$

bzw.

$$t_\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 \alpha_{0^0,\ 100^0}} = 100\,\frac{V - V_0}{V_{100} - V_0}$$

gleichbedeutend, wobei $p_{100}$, $p_0$, $p$ bzw. $V_{100}$, $V_0$, $V$ die Drucke im Gasthermometer bei konstantem Volumen bzw. die Volumina im Gasthermometer bei konstantem Druck entsprechend bei den Temperaturen $100^0$, $0^0$ und $t$ bezeichnen, d. h. $t = t_\alpha = t_\beta$.

Auch zeigt die einfache Rechnung, daß dabei keine $\beta$-$_{0^0,\ t}$ bzw. $\alpha_{0^0,\ t}$-Änderung auftreten konnte, weil dann

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial t^2}\right)_p = 0$$

wäre.

Im wesentlichen stellt die oben erwähnte Frage die von Lévy 1878 erzeugte Polemik[1]) im Kerne dar, woran auch die berühmten Forscher wie Clausius[2]), Boltzmann[3]) Saint-Venant[4]), Massieu u. a.[5]) teilgenommen hatten[6]). Leider bleibt diese Frage dabei deshalb ungelöst,

---

[1]) Maurice Lévy, C. R. **87**, 449, 554, 649, 826, 1878. — [2]) R. Clausius, C. R. **87**, 718, 1878. — [3]) L. Boltzmann, C. R. **87**, 593, 773, 1878. — [4]) Saint-Venant, C. R. **87**, 713, 1878. — [5]) M. Massieu, C. R. **87**, 713, 1878; H. F. Weber, C. R. **87**, 517, 1878; vgl. darüber auch die Bemerkung in der späteren fundamentalen Arbeit von D. Berthelot, Trav. et Mém. du Bureau int. d. Poids et Mes. XIII, S. 28, 1907 usw. — [6]) Es ist allerdings diese Polemik sehr lehrreich und interessant. Lévy sucht die van der Waalssche Theorie in den Gleichungen für innere Energie $U$ und Entropie $S$

$$U = F(t) + \Phi(v)$$

bzw.

$$S = F_1(t) + \Phi_1(v)$$

ausgedrückt, auf beliebige physikalische Körpersysteme zu verallgemeinern. Es war diese Idee seinerzeit mit der dabei überall angenommenen groben Molekularhypothese überhaupt verträglich. Thermodynamisch führt jedoch das Theorem von Lévy zu Folgerungen

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t = 0,$$

welche aber dann *im allgemeinen* weder bewiesen noch widerlegt wurden, obwohl schon Weber (l. c.) und Boltzmann (l. c.) bemerkt haben, daß sich diese Folgerungen in einigen Fällen mit den Erfahrungstatsachen im direkten Widerspruch befinden. Besonders wichtig ist die von Saint-Venant (l. c.) durchgeführte rein mathematische Analyse der dabei auftretenden Verhältnisse, die zur Vorstellung über Dominanten und Eliminanten der neuen Zustandsgleichungstheorie führen kann.

weil die dazu nötigen, von Chappuis erst später (1888) gegebenen Versuchsdaten über die $\beta_{0^0,\,t}$- bzw. $\alpha_{0^0,\,t}$-Änderung fehlen[1]). Auch neuerdings ist zuweilen die Ansicht erörtert, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen den zur Temperaturmessung dienenden thermischen Eigenschaftsgrößen (Druck, Volumen, der elektrische Widerstand usw.) und der Temperatur willkürlich gewählt werden kann, und die lineare Form als das Einfachste dabei sehr natürlich und einwandfrei naheliegt. Man versucht, ebenfalls in enger Verbindung mit der besprochenen Ansicht, die dort auftretende Willkürlichkeit vom allgemeinen *formal-relativistischen* Standpunkt aus zu begründen.

Jedoch tritt bei der oben erwähnten „relativistischen" Temperaturkonzeption die stillschweigende Voraussetzung zutage, daß entweder die strenge Temperaturdefinition unabhängig von dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik möglich ist, oder vielleicht, daß die Temperatur in sich selbst etwas ähnliches dem Kantschen „Ding an sich" darstellt, dessen physikalische Definition je nach Umständen beliebig ausführbar ist und nur davon abhängt, welchen „Bezugsstoff" man als thermometrische Substanz betrachten will, wie es z. B. mit dem „Bezugssystem" bei der „Eigenzeitbestimmung" in der Relativitätstheorie ist.

Es wird im folgenden auf die Unverträglichkeit der oben erwähnten Gesichtspunkte mit den Experimenten von Chappuis im Lichte der thermodynamischen Grundgesetze hingewiesen.

### *2. Grundbegriffe und Bezeichnungen.*

Wir müssen zuerst bemerken, daß der Begriff der absoluten Temperatur in der Thermodynamik im Gegensatz zur absoluten Zeit und Gleichzeitigkeit in der Relativitätstheorie seit Thomson und Clausius streng und eindeutig bestimmbar ist[2]). Deshalb erscheint auch die Relativierung des Temperaturbegriffes in der Thermodynamik insofern prinzipiell unmöglich, als dabei die auf Grund des Carnotschen Theorems beweisbare *Existenz* der universellen $\psi\,(t)$-Funktion überhaupt vorausgesetzt ist. Also können wir bei der Aufstellung der Temperaturskale uns keineswegs mit den willkürlich gewählten $\beta$-, $\alpha$- bzw. $\psi_0$-Werten begnügen. Man muß

[1]) P. Chappuis, Trav. et Mem. du Bureau int. d. Poids et Mes. VI, 1888. — [2]) Ebenfalls muß die Willkürlichkeit beim Zeitbegriff in der Mechanik vollständig verschwinden, sofern die prinzipielle Gleichzeitigkeitsermittlung möglich ist. Darüber vgl. z. B. die interessanten Arbeiten von K. Vogtherr, Phys. ZS. **25**, 609, 1924; ZS. f. Phys. **94**, 261, 785, 1935; **95**, 227, 1935 u. a.

vielmehr von den zuerst nur provisorisch angenommenen, teilweise individuellen Versuchsdaten zu wahren *absoluten* Temperaturkoeffizienten- bzw. -abhängigkeiten gelangen.

Die Hauptfrage besteht nun in der Entscheidung, ob z. B. die beiden Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{0^0,\,t}$ bzw. $\alpha_{0^0,\,t}$ in der Gleichung (1) konstant oder veränderlich sind, d. h. mit anderen Worten, ob die $t$, $p$- bzw. $t$, $v$-Beziehungen (1) *linear* oder *nichtlinear* sind. Diese Frage ist von Chappuis gelöst worden, indem er einen einfachen und einwandfreien Beweis der nichtlinearen $p$-Temperaturabhängigkeit für Stickstoff und Kohlensäure gegeben hat[1]). Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß Chappuis selbst die prinzipiell wichtigen Folgerungen aus dem von ihm erhaltenen empirischen Ergebnisse erkannt hat, indem er sich mit der relativen Interpretation seines Resultates nicht begnügt und in der späteren Arbeit[2]) den für sämtliche Gase gemeinsamen Wert des Spannungskoeffizienten $\beta_{p\to 0}$ mit Hilfe der Extrapolation zu erlangen strebt[3]).

Wir wollen hier den Chappuisschen Grundgedanken in einer etwas allgemeinen Form darlegen.

Es werden dazu die folgenden Bezeichnungen benutzt:

I. $0^0$, $100^0$ thermometrische *Fundamentalpunkte*;

II. $H_0$, $H_{100}$ bzw. $H$ die den Fundamentalpunkten $0^0$, $100^0$ bzw. $t$ entsprechenden Werte der zur Temperaturmessung gewählten Eigenschaftsgröße (*thermische Eigenschaftsgröße*);

III. $\gamma_{0^0,\,100^0} = \dfrac{H_{100} - H_0}{100\,H_0}$ bzw. $\gamma_{0^0,\,t}$ der *fundamentale* (im Intervall von 0 bis $100^0$) bzw. von $0^0$ bis $t$ gemessene *Temperaturkoeffizient* der thermischen Eigenschaftsgröße;

IV. $t = \dfrac{H - H_0}{H_0\,\gamma_{0^0,\,t}}$ die *wahre* empirische Temperatur;

V. $t_\gamma = \dfrac{H - H_0}{H_0\,\gamma_{0^0,\,100^0}}$ die der wahren Temperatur $t$ entsprechende *Thermometerangabe*;

VI. Wir betrachten endlich der Einfachheit halber die Reihe von Gasthermometern, welche mit verschiedenen Körpern $1, 2, \ldots$ gefüllt

---

[1]) P. Chappuis, l. c. VI, S. 119, 1888. — [2]) P. Chappuis, l. c. XIII, 1907. — [3]) l. c. XIII, S. 111, 1907.

sind und je nach den Umständen sich in dem bei verschiedenen Temperaturpunkten herstellbaren thermodynamischen Gleichgewicht alle gleichzeitig befinden können.

*3. Formulierung und Beweis des verallgemeinerten Chappuisschen Theorems.*

Man kann mit Hilfe der oben erwähnten Definitionen das folgende allgemeine Theorem beweisen.

*Theorem.* Falls die der wahren Temperatur $t$ entsprechenden Thermometerangaben $(t_\gamma)_i$, $i = 1, 2, \ldots$ für verschiedene Substanzen $1, 2, \ldots$ im allgemeinen verschieden sind, d. h.

$$(t_\gamma)_1 \neq (t_\gamma)_2 \neq \cdots \tag{A}$$

ist, muß der Temperaturkoeffizient der Eigenschaftsgröße $(\gamma_{0^0,\, t})_{i=1,\,2,\,\ldots}$ für jede betrachtete thermometrische Substanz im allgemeinen von der Temperatur abhängen[1]), d. h.

$$(\gamma_{0^0,\, t})_i = f_i(t), \quad i = 1, 2, \ldots \tag{B}$$

*Beweis.* Wir haben für die oben erwähnte Reihe von verschiedenen thermometrischen Substanzen auf Grund der Bezeichnungen (IV) bzw. (V) definitionsgemäß

$$(t\,\gamma_{0^0,\, t})_{i=1,\,2,\,\ldots} = \left(\frac{H - H_0}{H_0}\right)_{i=1,\,2,\,\ldots} \tag{1}$$

bzw.

$$(t_\gamma\,\gamma_{0^0,\,100^0})_{i=1,\,2,\,\ldots} = \left(\frac{H - H_0}{H_0}\right)_{i=1,\,2,\,\ldots}. \tag{2}$$

Dividiert man nun jede Gleichung der Reihe (1) durch eine entsprechende Gleichung der Reihe (2), so folgt einerseits

$$\left(\frac{t\,\gamma_{0^0,\, t}}{t_\gamma\,\gamma_{0^0,\,100^0}}\right)_{i=1,\,2,\,\ldots} = 1. \tag{3}$$

Andererseits ist die wahre Temperatur $t$ auf Grund des zweiten Hauptsatzes von der Natur der thermometrischen Substanz unabhängig und unter den gemachten Voraussetzungen eindeutig bestimmbar.

Hiermit folgt aus (3):

$$\left(\frac{\gamma_{0^0,\, t}}{t_\gamma\,\gamma_{0^0,\,100^0}}\right)_1 = \left(\frac{\gamma_{0^0,\, t}}{t_\gamma\,\gamma_{0^0,\,100^0}}\right)_2 = \cdots = \frac{1}{t}. \tag{4}$$

[1]) P. Chappuis, l. c. VI, S. 119, 1888.

Schließlich ist auf Grund der Bedingung (A) mit Rücksicht auf (4) im allgemeinen

$$\left(\frac{\gamma_{0^0,\,t}}{\gamma_{0^0,\,100^0}}\right)_{i=1,2,\ldots} \neq 1$$

oder

$$(\gamma_{0^0,\,t})_i = f_i(t), \tag{5}$$

wobei wie überall $i = 1, 2, \ldots$ ist.

### *4. Folgerungen.*

Das oben erwähnte Theorem läßt uns in erster Linie folgende Schlüsse ziehen:

a) Es ist der Zusammenhang

$$H = F(t)$$

*im allgemeinen nicht linear* und hiermit der Temperaturkoeffizient $\gamma_{0^0,\,t}$ von der Temperatur abhängig.

b) Man kann *in einigen Spezialfällen* auch die Annäherung an den linearen Zusammenhang zwischen $H$ und $t$ *beobachten* und *nur* in diesem Fall auch *wählen*. Jedoch stellt diese Auswahl keinen willkürlichen, sondern vielmehr einen durch das bewiesene Theorem streng bedingten Vorgang dar. Dieser findet nämlich unter der Bedingung

$$\gamma_{0^0,\,t} = \gamma_{0^0,\,100^0} = \text{const}$$

statt, wobei auch die Thermometerangaben der betrachteten Substanz $t_\gamma$ mit den wahren Temperaturen $t$ notwendigerweise übereinstimmen.

Die hier betrachteten Verhältnisse liegen der bekannten $\beta_{p\to 0}$- bzw. $\alpha_{p\to 0}$-Extrapolationsmethode der $\psi_0$-Bestimmung zugrunde.

Wenden wir schließlich die letztere Folgerung auf den Fall des wahren (augenblicklichen) Spannungskoeffizienten der Körper $\beta$ an, so erhalten wir

$$\beta_{0^0,\,t} = \frac{p - p_0}{p_0\, t_{0^0,\,t}} = \text{const} = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \beta$$

und daraus, wegen $\dfrac{\mathrm{d}^2 t}{\mathrm{d}\psi^2} = 0$ [1]),

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t = 0,$$

---

[1]) Was auf Grund der beiden Grenzbedingungen $\left[\left(\dfrac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0} = 0$ und $\beta_{p=0} = \text{const}$ leicht beweisbar ist (vgl. z. B. W. Jacyna, Acta Phys. Polonica **2**, 419, 1934).

*ohne daß man die Grenzbedingung* $p = 0$ *voraussetzt.* Da aber in dem betrachteten Falle die vollständige Übereinstimmung zwischen der mit Hilfe des gewählten Systems berechneten und der thermodynamisch bedingten (absoluten) Temperatur $\psi$ bis auf eine additive Konstante stattfindet, muß die innere Energie $U$ des betrachteten Systems notwendigerweise der Bedingung $U = F(t)$ genügen.

Dies stellt ebenfalls eine notwendige Forderung des Auswahltheorems dar[1]).

*Zusammenfassung.* Wir haben erklärt, daß die von Lévy 1878 gestellte und von Clausius, Boltzmann, Massieu u. a. erörterte Frage nach der Allgemeinheit der Bedingungen

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v = 0$$

mit der Begriffsbestimmung der wahren (empirischen) Temperatur $t$ unmittelbar verbunden ist und nur auf Grund der späteren, in dieser Arbeit verallgemeinerten Chappuisschen Versuchsverhältnisse über Thermometerangaben $t_\beta$ bzw. $t_\alpha$ im negativen Sinne beantwortet werden kann.

*Leningrad*, Februar 1936.

---

[1]) W. Jacyna, Bull. Acad. Polon. (A) 1934. S. 375.

# Rückwärts gerichtete, weiche Sekundäreffekte der Ultrastrahlung.

Von **R. Hosemann** in Tübingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1936.)

Es wurde mit besonders dünnwandigen Zählrohren die sogenannte „Rückstrahlung" untersucht, die durch die kosmischen Schauer in Metallen ausgelöst wird. Es ergab sich dabei, daß sich unter diesen Rückstrahlen auch sehr weiche Strahlen befinden, die schon in wenigen Millimetern Aluminium ganz absorbiert werden. Die Ergebnisse sind im einzelnen in Ziff. 9 zusammengestellt.

*§ 1. Einleitung.* Die bisherigen Untersuchungen über die Ultrastrahlung haben zu dem Schlusse geführt, daß in ihrem Gefolge eine Sekundärstrahlung auftritt, die stark komplexen Charakter trägt. Zuerst neigte man allerdings der Ansicht zu, daß diese Sekundärstrahlung infolge der außerordentlichen Härte der sie auslösenden Primärstrahlung im wesentlichen nach abwärts gerichtet sein müsse. Untersuchungen mit Zählrohren ließen aber bald erkennen, daß auch rückwärts gerichtete Sekundärstrahlen auftreten [1] [2]. Die Quantität und Qualität dieser rückwärts laufenden Strahlen wurde neuerdings von Heidel [3] eingehend untersucht.

*§ 2. Ziel der Arbeit.* Eine von Heidel aufgenommene Absorptionskurve der in Blei ausgelösten Rückwärtsstrahlen ließ auf einen durchschnittlichen Absorptionskoeffizienten von 1 $cm^{-1}$ Al schließen. Der Anfang der Absorptionskurve scheint aber noch steiler abzufallen als diesem Absorptionskoeffizienten entspricht, so daß wahrscheinlich auch weiche Strahlen vorhanden sind, die der Härte der Radium-$\beta$-Strahlung nahekommen. Auch auf Wilson-Aufnahmen sind verschiedentlich Elektronenspuren gefunden worden, die in Hinsicht auf die durchschnittliche Härte der Ultrastrahlung als sehr weich bezeichnet werden müssen. Die von Heidel benutzten Zählrohre bestanden aus 0,5 mm Messingrohren und müssen darum die etwa vorhandenen weichen Strahlen schon merklich absorbiert haben. Es lag somit nahe, die Rückstrahlen mit besonders dünnwandigen Zählrohren zu untersuchen.

*§ 3. Experimentelles.* Bei orientierenden Vorversuchen wurde in Übereinstimmung mit Heidel gefunden, daß mit einer Anordnung, bei der drei Zählrohre möglichst dicht nebeneinanderliegen, die Rückstrahlung besonders gut in Erscheinung tritt. Die von mir benutzten Rohre waren

---

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — [2]) H. Geiger u. E. Fünfer, ebenda **93**, 543, 1935. — [3]) E. Heidel, Dissertation Tübingen 1934.

aus 0,1 mm Aluminiumfolie hergestellt und hatten bei 2,5 cm Durchmesser eine effektive Länge von 14 cm. Sie waren mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt, die durch ein angeschlossenes Phosphorpentoxydgefäß dauernd trocken gehalten wurde. Außerdem war der Luft nach Angabe von Trost[1]) eine Spur Alkoholdampf beigemengt, was sich bewährt hat. Die drei Rohre waren in einem Achsenabstand von 4,5 cm nebeneinander angeordnet.

Bei der Koinzidenzzählung trat insofern eine Schwierigkeit auf, als sich bei Atmosphärendruck dann Verzögerungen der Stromstöße bemerkbar machten, wenn die auslösenden Strahlen das Zählrohr in größerer Entfernung vom Zähldraht durchsetzten. Solche Verzögerungen sind an Spitzenzählern schon bekannt und wurden von Bothe und Geiger[2]) eingehend untersucht. Es hat keinen Zweck, mit Verstärkern zu arbeiten, deren Auflösungsvermögen die Größe dieser Verzögerungszeiten erreicht. Es erwies sich als notwendig, den Einfluß dieser Verzögerungen durch einen besonderen Versuch festzustellen.

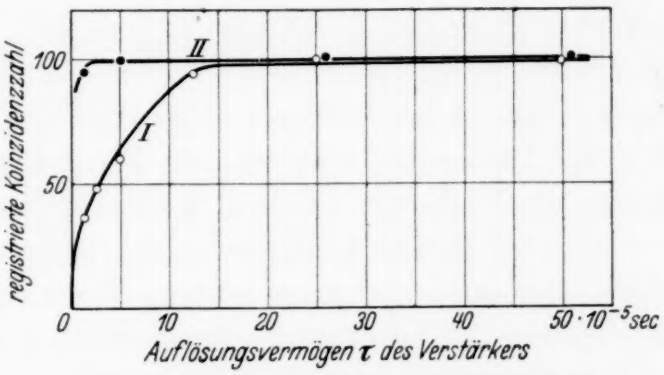



**Fig. 1. Abhängigkeit der Koinzidenzzahlen vom Auflösungsvermögen des Verstärkers für Rohre mit Luftfüllung bei 76 cm Hg (Kurve I), bei 6 cm Hg (Kurve II).**

In Fig. 1 ist das Ergebnis graphisch dargestellt. Als Abszisse ist das Auflösungsvermögen $\tau$ aufgetragen, auf das der Verstärker eingestellt war; die Ordinate stellt die dabei registrierte Zahl der Koinzidenzen pro Stunde dar. Für die bei Atmosphärendruck arbeitenden Rohre wurde die mit I bezeichnete Kurve gefunden. Man sieht, daß bei Steigerung von $\tau$ über $10 \cdot 10^{-5}$ sec hinaus die Koinzidenzzahl schnell nachläßt. Beispielsweise wird für $\tau = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec nur noch etwa die Hälfte der systematischen Koinzidenzen registriert. Die restlichen systematischen Koinzidenzen sind deshalb nicht erfaßt worden, weil der sie auslösende Korpuskularstrahl die einzelnen Rohre in wesentlich verschiedenem Abstand vom Zähldraht durchsetzte. Da die Feldverteilung im Rohrinnern bekannt ist, läßt sich aus dem Verlauf der Kurve I der Fig. 1 die Beweglichkeit der negativen Elektrizitätsträger berechnen. Man findet: $v \sim 4$ cm/sec pro Volt/cm.

---

[1]) A. Trost, Phys. ZS. **36**, 801, 1935. — [2]) W. Bothe u. H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

Hieraus geht hervor, daß die Entladung nicht durch freie Elektronen, sondern zunächst jedenfalls durch Ionen eingeleitet wird.

Benutzt man dagegen, wie es im allgemeinen üblich ist, Zählrohre, die nur bis zu einem Druck von 6 cm Hg mit Luft gefüllt sind, so ist die Beweglichkeit auf 50 cm/Volt gestiegen, da diese dem Druck umgekehrt proportional ist. Weil auf der anderen Seite die von den Ionen zwischen zwei gaskinetischen Zusammenstößen aufgenommene Energie infolge der kleineren Zählspannung gleichgeblieben ist, wird sich der Zählvorgang bei hohen und tiefen Drucken in derselben Weise abspielen, nur wird in letzterem Falle eine bedeutend kürzere Zeit bis zu seiner Auslösung beansprucht. In der Tat war eine Abnahme der Koinzidenzen bei diesen Zählrohren nicht zu beobachten und ist auch erst für ein Auflösungsvermögen $\tau < 0{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec zu erwarten. In Fig. 1 sind die Koinzidenzzahlen mit diesen Zählrohren als Kurve II wiedergegeben.

Die eigentlichen Messungen wurden mit zwei Apparaturen durchgeführt. Der zu der einen Apparatur gehörige Verstärker war nach dem Zweigitterprinzip von Bothe[1]) mit einem Auflösungsvermögen von $1 \cdot 10^{-3}$ sec gebaut, der andere Verstärker arbeitete nach dem ursprünglichen Summationsprinzip von Rossi[2]) bei einem Auflösungsvermögen von $1 \cdot 10^{-4}$ sec. Auch sprach dieser Verstärker auf 0,2 Volt-Spannungsstöße an, während der erste nur auf 2 Volt-Stöße reagierte. Beide Verstärker ergaben unter gleichen Bedingungen dieselben Koinzidenzzahlen. Diese blieben auch ungeändert, wenn beispielsweise durch ein angenähertes Radiumpräparat die Einzelimpulszahlen der Rohre merklich erhöht wurden. Auch die Zählrohre arbeiteten während der mehrmonatigen Meßzeit völlig gleichmäßig und konnten ohne Einfluß auf das Ergebnis miteinander vertauscht werden. Durch derartige Kontrollversuche wurde die Zuverlässigkeit der Verstärker und Zählrohre ausreichend erwiesen.

*§ 4. Anschluß an die Messungen von Heidel.* Um Anschluß an die Messungen von Heidel zu bekommen, wurden die Zählrohre zunächst mit 0,5 mm dicken Messinghüllen umkleidet. In diesem Falle unterscheidet sich die Anordnung von der Heidelschen nur in drei rein geometrischen Gesichtspunkten: 1. Statt 27 cm bei Heidel sind die Rohre jetzt 14 cm lang, 2. ihr Durchmesser ist statt 3 cm nur 2,5 cm und 3. haben die Rohre statt 4 cm Achsenabstand einen solchen von 4,5 cm. Über die Rohre wird ebenso wie bei Heidel als „Streuschicht" eine 1,5 cm dicke Bleiplatte

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1930. — [2]) B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930.

gelegt, während sich möglichst dicht unter ihnen der „Rückstrahler" befindet. Bei den Versuchen dieses Abschnittes bestand der Rückstrahler aus einem 0,5 cm dicken Bleiblech von $10 \cdot 20$ cm$^2$.

Es wurden in derselben Weise wie bei Heidel die Koinzidenzen pro Stunde in vier Fällen abgezählt, die aus Tabelle 1 ersichtlich sind. Die erste Zahlenreihe enthält die Messungen von Heidel, die zweite meine eigenen Ergebnisse.

Tabelle 1. Zahl der Dreifach-Koinzidenzen unter verschiedenen geometrischen Anordnungen.

| | Über den Rohren | Unter den Rohren | Heidel | Hosemann |
|---|---|---|---|---|
| *a* | Blei | nichts | $55{,}7 \pm 1{,}4$ | $32{,}2 \pm 1{,}0$ |
| *b* | nichts | nichts | $16{,}4 \pm 0{,}8$ | $10{,}7 \pm 0{,}7$ |
| *c* | Blei | Blei | $85{,}5 \pm 1{,}7$ | $46{,}0 \pm 1{,}0$ |
| *d* | nichts | Blei | $24{,}9 \pm 1{,}0$ | $13{,}0 \pm 0{,}9$ |

Es ist auffallend, daß meine Werte gegenüber Heidel nur auf etwa die Hälfte abgesunken sind, während in Anbetracht der Versuchsgeometrie eine bedeutend größere Abnahme zu erwarten gewesen wäre. Dies ergibt sich aus einer Betrachtung der Raumwinkel, unter denen bei den beiden Anordnungen die Zählrohre im Mittel vom Rückstrahler aus erscheinen. Man kann einen Vergleich der beiden Meßgruppen auch in der Weise vornehmen, daß man für beide Fälle den „prozentualen Rückstrahleffekt" berechnet. Darunter soll die prozentuale Zunahme der Koinzidenzzahl verstanden sein, die man erhält, wenn ein Rückstrahler unter die Zählrohre gebracht wird. Im einzelnen errechnet sich diese Zunahme aus der Formel:

$$\frac{(c-d)-(a-b)}{(a-b)} \cdot 100,$$

wobei die Buchstaben *a*, *b*, *c* und *d* den in Tabelle 1 eingetragenen Größen entsprechen. Der prozentuale Rückstrahleffekt ergibt sich bei Heidel zu $54 \pm 9\,\%$, für meine Anordnung zu $53 \pm 12\,\%$. Beide Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein[1]). Ob man bei der Verschiedenheit der beiden Anordnungen gleichen prozentualen Rückstrahl-

[1]) Als Fehlergrenze ist die Summe der prozentualen Fehler von Zähler und Nenner genommen. Diese selbst wurden als durchschnittliche Fehler aus ihren einzelnen Summanden errechnet. In der englisch-amerikanischen Literatur wird meist nur zwei Drittel dieses Betrages als „wahrscheinlicher Fehler" angegeben.

effekt zu erwarten hat, ist zumindest zweifelhaft. Doch erleichtert die Unabhängigkeit des prozentualen Rückstrahleffektes von unseren beiden Versuchsanordnungen den Anschluß meiner folgenden Messungen an die von Heidel.

*§ 5. Einfluß der Umgebungsstrahlung.* Wurden die dünnwandigen Zählrohre ohne Messinghüllen benutzt, so trat insofern eine Schwierigkeit auf, als der Nulleffekt in unerwartet hohem Maße anstieg, nämlich von 10 KZ/St auf 130 KZ/St. Diese starke Zunahme mußte durch Strahlen bedingt sein, die in mehr oder weniger horizontaler Richtung alle drei Rohre auf einmal durchsetzten. Es war zu vermuten, daß dies $\beta$-Strahlen waren und von der Radioaktivität der Luft und der umgebenden Materie herrührten. Daß dies in der Tat zutraf, ging aus folgendem Versuch hervor:

Die Anordnung wurde mit einem Aluminiumpanzer umgeben, dessen Potential noch mehrere hundert Volt negativer war als das der Zählrohre. Dadurch wurde der aktive Niederschlag aus der Luft auf die Panzerwände konzentriert. Des weiteren wurden die einzelnen Al-Klötze, aus denen der Panzer bestand, alle drei Stunden gewendet, so daß sie den Zählrohren immer wieder inaktive Seiten zuwandten. Schließlich wurden alle toten Lufträume innerhalb des Panzers nach Möglichkeit mit Paraffinstücken ausgefüllt. Ferner wurden auch bei allen Messungen ohne Streuschicht die Zählrohre stets nach oben hin durch ein 0,1 mm starkes Eisenblech abgedeckt, um die Emanation der Luft nach Möglichkeit von den Zählrohren fernzuhalten.

Durch diese Maßnahmen wurde der Nulleffekt auf 39 KZ/St herabgedrückt und blieb in dieser Höhe während aller Messungen konstant. Es machte nun keine Schwierigkeiten mehr, mit den dünnwandigen Rohren an die Untersuchung der Rückstrahlung zu gehen.

*§ 6. Nachweis der weichen Strahlen bei Blei.* In Tabelle 2 sind Messungen mit drei Anordnungen meiner dünnwandigen Zählrohre wiedergegeben. Ebenso wie in Tabelle 1 wurden mit jeder Anordnung die vier Werte $a$, $b$, $c$ und $d$ bestimmt. Die erste Hauptspalte enthält noch einmal die Messungen mit den von 0,5 mm starken Messingrohren umkleideten Zählrohren. In der zweiten waren zwischen die Zählrohre zwei 0,3 cm dicke und 2,5 cm hohe Aluminiumstreifen eingefügt. Die Größe der Schauerstrahlung, die durch die Differenz von $a$ und $b$ gegeben ist, hat sich gegenüber Spalte 1 nicht geändert. Das spricht für ihre große Härte. Der Rückstrahleffekt jedoch hat um 50% zugenommen. Noch deutlicher tritt das in der dritten Hauptspalte in Erscheinung, wo Messungen mit den dünnwandigen Zählrohren allein ohne jede Zwischenschicht behandelt sind.

Während auch hier die Schauerbildung aus der Streuschicht gleichbleibt, ist der prozentuale Rückstrahleffekt gegenüber Spalte 1 um mehr als das Doppelte gestiegen.

Tabelle 2. Nachweis weicher Rückstrahlen aus Blei.

| | Über den Rohren | Unter den Rohren | Spalte 1 | | | Spalte 2 | | | Spalte 3 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | KZ | St | KZ/St | KZ | St | KZ/St | KZ | St | KZ/St |
| *a* | Blei | Paraffin | 1128 | 35 | 32,3 | 1440 | 50 | 28,8 | 2772 | 47 | 59,0 |
| *b* | nichts | Paraffin | 214 | 20 | 10,7 | 224 | 26 | 8,6 | 1561 | 40 | 39,0 |
| *c* | Blei | Blei | 1932 | 42 | 46,0 | 2420 | 52 | 46,5 | 12609 | 130 | 96,8 |
| *d* | nichts | Blei | 234 | 18 | 13,0 | 216 | 20 | 10,8 | 2659 | 48 | 55,4 |
| *a*–*b* | Schauerstrahlung aus der Streuschicht | | 21,6 ± 1,2 | | | 20,2 ± 1,0 | | | 20,0 ± 1,4 | | |
| | Prozentualer Rückstrahleffekt | | 53 ± 12% | | | 77 ± 12% | | | 107 ± 18% | | |

Schon diese Tatsache spricht dafür, daß bei der Rückstrahlung weichere Strahlen vorhanden sind als man sie bisher bei der Ultrastrahlung feststellen konnte. Deutlicher wird das durch die Absorptionsmessungen der Ziffer 8 gezeigt werden.

Nach den Erfahrungen mit der vorausgehenden Ziffer mußte man mit der Möglichkeit rechnen, daß die zusätzlichen Dreifachkoinzidenzen, welche durch den Rückstrahler hervorgerufen wurden, von einem auf dem Rückstrahler befindlichen aktiven Niederschlag herrührten. Dem konnte aber nicht so sein, weil der Rückstrahleffekt stark von der Dicke und Ordnungszahl des Rückstrahlers abhing und weil ferner die Rückstrahlung gleich groß blieb, wenn der Rückstrahler von 20 auf 8 cm verkürzt wurde, so daß ein von ihm ausgehender $\beta$-Strahl unmöglich alle drei Rohre auf einmal durchsetzen konnte.

*§ 7. Der prozentuale Rückstrahleffekt für verschiedene Elemente.* Bei diesen Messungen wurden unter die drei dünnwandigen Zählrohre verschiedene Metallbleche von $10 \cdot 20\ \text{cm}^2$ in Sättigungsdicke gelegt. Diese Sättigungsdicke beträgt nach Heidel für Blei rund 0,6 cm, für Aluminium rund 2 cm. Für die übrigen Stoffe wurde sie durch Interpolation bestimmt. In Tabelle 3 sind für Blei, Zinn, Kupfer, Aluminium und Paraffin als Rückstrahler die Werte *c* und *d* angegeben, d. h. also die Koinzidenzzahlen, die mit Blei bzw. Luft über den Zählrohren gefunden wurden. Unter Benutzung der bereits in Tabelle 2, Spalte 3 eingetragenen Werte *a* und *b* wurden die

Tabelle 3. Die Rückstrahlung verschiedener Elemente.

| Über den Rohren | Unter den Rohren | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pb | | | Sn | | | Cu | | | Al | | | Paraffin | | |
| | KZ | St | KZ/St | KZ | St | KZ/St | KZ | St | KZ/St | KZ | St | KZ/St | KZ | St | KZ/St |
| *c* Pb . . . | 12 609 | 130 | 96,8 | 3631 | 44 | 82,5 | 2780 | 37 | 75,0 | 7426 | 110 | 67,5 | 2950 | 50 | 590 |
| *d* Luft . . . | 2 434 | 44 | 55,2 | 1955 | 39 | 50,1 | 1901 | 41 | 46,3 | 1927 | 45 | 42,8 | 1481 | 38 | 390 |
| Prozentualer Rückstrahleffekt | 107 ± 18 % | | | 62 ± 16 % | | | 44 ± 14 % | | | 24 ± 11 % | | | 0 ± 7 % | | |

prozentualen Rückstrahleffekte für die einzelnen Elemente berechnet und in der letzten Zeile der Tabelle 3 eingetragen. In Übereinstimmung mit Heidel, dessen Messungen sich auf Blei, Eisen, Aluminium und Paraffin bezogen, zeigt sich auch hier in erster Näherung ein proportionaler Anstieg des Rückstrahleffektes mit der Ordnungszahl.

*§ 8. Die Absorbierbarkeit der Bleirückstrahlung.* Werden auf den Bleirückstrahler Aluminiumbleche gelegt, so absorbieren diese die Bleirückstrahlung, ohne selbst merkliche Rückstrahlen zu liefern (vgl. Ziffer 7). Dadurch ist es möglich, eine Absorptionskurve aufzunehmen, wie das schon durch Heidel geschah. Zwei verschiedene Anordnungen wurden benutzt. Bei der einen befanden sich zwischen den dünnwandigen Rohren wieder die beiden 0,3 cm dicken Aluminiumstreifen; bei der anderen waren diese weggelassen. Die gemessenen Kurven sind aus Fig. 2 zu

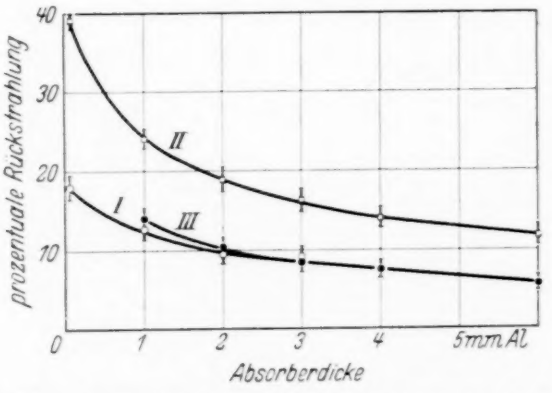



**Fig. 2. Absorption der Bleirückstrahlung in Aluminium.**
**Kurve I mit Aluminiumstreifen zwischen den Rohren.**
**Kurve II ohne diese Streifen.**
**Kurve III Messung von Heidel.**

ersehen, in der die Koinzidenzen der prozentualen Rückstrahlung pro Stunde als Funktion der Dicke der aufgelegten Aluminiumbleche aufgetragen sind. Die Kreise beziehen sich auf die Anordnung mit den Aluminiumstreifen

(Kurve I), die Quadrate auf die Anordnung ohne Streifen (Kurve II). Der Nulleffekt, d. h. die mit Paraffin als Rückstrahler beobachtete Koinzidenzzahl, ist von den direkt gezählten Koinzidenzen in Abzug gebracht. Außerdem ist bereits berücksichtigt, daß in dem Al-Absorber selbst eine Rückstrahlung entsteht. Die Korrektur hierfür ist gering und beträgt beispielsweise für 6 mm Al nur 8%, so daß der Verlauf der Kurve dadurch nur wenig beeinflußt wird.

In Fig. 2 ist neben meinen eigenen Messungen als Kurve III auch die Absorption der prozentualen Bleirückstrahlung eingetragen, wie sie von Heidel gemessen wurde. Um einen Vergleich zu ermöglichen, ist diese Kurve um den Abszissenwert 1 mm Al (entsprechend der Rohrwandung von 0,5 mm Messing) nach rechts verschoben. Man sieht, daß die Heidelsche Kurve sich innerhalb der Meßfehler mit dem letzten Teil meiner Kurve I deckt.

Betrachtet man nunmehr die ohne Aluminiumstreifen aufgenommene Kurve II, so sieht man zunächst, daß sie wesentlich höher liegt als die Kurven I bzw. III. Dies läßt darauf schließen, daß zahlreiche Koinzidenzen durch relativ weiche Strahlen entstehen, die das Blei in mehr oder weniger tangentieller Richtung verlassen haben. Denn sonst wäre es nicht zu erklären, daß die zwischen die Rohre gebrachten Aluminiumstreifen die Koinzidenzzahlen so stark herabdrücken. Für das Vorhandensein einer sehr weichen Strahlung spricht auch der anfangs steile Abfall der Kurve II. Es ergibt sich für diesen Teil der Kurve ein Absorptionskoeffizient $\mu = 3{,}3 \pm 0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ Al. Zu seiner Bestimmung wurden die ersten beiden Meßpunkte der Kurve II durch Abzählen von je 12000 Koinzidenzen weitgehend gesichert. Die Fehlergrenzen wurden nach der Anmerkung S. 215 bestimmt und dürften demzufolge reichlich groß angegeben sein. Für größere Schichtdicken ergibt sich in Übereinstimmung mit Heidel ein Absorptionskoeffizient von rund $1\ \mathrm{cm}^{-1}$ Al.

## *§ 9. Zusammenfassung.*

1. In dieser Arbeit wurden dünnwandige Aluminiumzählrohre (0,1 mm) benutzt, die mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt waren. Diese Zählrohre arbeiteten einwandfrei, nur zeigten sie infolge des hohen Druckes zeitliche Verzögerungen der Stromstöße, die zunächst untersucht wurden. Es ergab sich, daß diese Verzögerungserscheinung sich bei Koinzidenzzählungen nur dann störend bemerkbar machte, wenn das Auflösungsvermögen des benutzten Verstärkers unter $10^{-4}$ sec lag.

2. Durch diese dünnwandigen Zählrohre konnte der sogenannte „Rückstrahleffekt“ in erheblicher Intensität nachgewiesen werden. Er wurde qualitativ und quantitativ näher untersucht.

3. Die Absorbierbarkeit der aus Blei kommenden Rückstrahlung entspricht einem Absorptionskoeffizienten, der von 3,3 $cm^{-1}$ Al allmählich in 1 $cm^{-1}$ Al übergeht.

4. Ein Vergleich der Rückstrahlung verschiedener Elemente ergab in Übereinstimmung mit Heidel angenäherte Proportionalität mit der Ordnungszahl.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Herrn Prof. Geiger möchte ich für vielseitige Anregungen und für die freundliche Aufnahme in seinem Institut herzlich danken.

# Raman-Effekt und Struktur der Gläser.

## II. Mitteilung.

Von **Th. G. Kujumzelis**, z. Z. in München.

Mit 13 Abbilduugen. (Eingegangen am 29. Februar 1936.)

In einer früheren Arbeit[1]) hatten wir die Ergebnisse einer Raman-Untersuchung an sieben Glassorten mitgeteilt; die gefundenen Zahlen, die wir inzwischen durch weitere experimentelle Daten — vor allem einer $SiO_2 \cdot PbO$-Gläserreihe — ergänzt haben, werden im Zusammenhang mit der Frage der Verteilung der Moleküle in Gläsern diskutiert.

### *1. Kontrollversuche zu* A I.

Zuerst geben wir einige Erklärungen über die kontinuierliche, an die Primärlinie anschließende Bande, die für jedes Glas eine andere Struktur aufweist. Ein möglicher Einwand gegen unsere Deutung als kont. Ramanbande wäre, daß diese Bande bloß ein Fluoreszenzeffekt ist, über den sich Raman-Linien überlagern. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir auch als erregende Linie die grüne Hg-Linie 5461 Å benutzt und haben Aufnahmen größerer Belichtungszeit (bis 15 Stunden) gemacht. Als Photoplatten wurden die Perutz-Persenso 18/DIN, sowie die Perutz-Peromnia (Panchromatische 19/10 DIN) verwendet.

Hierzu haben wir Glas V und Glas VII (s. A I) gewählt, da diese Gläser eine sehr intensive kont. Bande — mit verschiedenen Grenzen 640 $cm^{-1}$ bzw. 530 $cm^{-1}$ besitzen.

Das Ergebnis war folgendes: Auf der Platte erkennt man ein Kontinuum, das sich an die Primärlinie anschließt, dessen langwellige Grenze für die beiden Gläser verschieden ist und — obwohl sie weniger scharf ist — das gleiche $\Delta\nu$ wie unsere früheren Messungen liefert. Außerdem haben wir bei stark belichteten Aufnahmen, die Anti-Stokessche kont. Bande (links der Linie 4359 Å) beobachtet. Wir erwähnen endlich eine ungefilterte Aufnahme des Glases VII (6 Stunden), die neben sehr geringer Fluoreszenz das gesamte Raman-Spektrum und die kont. Bande, auch an 4047 Å anschließend, zeigt.

Wir glauben, in diesen Aufnahmen eine weitere Bestätigung für die Deutung dieser Bande als Raman-Effekt sehen zu dürfen. Nach diesen Messungen haben wir versucht, die Erregerlinie für die — bei ungefilterten

[1]) Th. G. Kujumzelis, ZS. f. Phys. **97**. 561. 1935. Diese Arbeit wird in folgendem mit A I bezeichnet werden.

Aufnahmen — störende Fluoreszenz zu ermitteln. Wir verwendeten erstens ein Zeisssches Filter, das nur die Liniengruppe bei 3560 Å durchläßt, und zweitens ein Schottsches Filter (G. G. 3) für den sichtbaren Bereich 4050 bis 5000 Å. Zur Untersuchung wurde wieder Glas V gewählt, da dieses schon bei einstündigen ungefilterten Aufnahmen eine starke sich über das ganze Spektrum erstreckende Fluoreszenz mit deutlicher Überlagerung der stärksten Raman-Banden zeigt.

Beide Aufnahmen ergaben untergrundfreie Spektren, d. h. für die die Fluoreszenz erregende Linie kommt eine Hg-Linie zwischen 3550 und 2600 Å (wahrscheinlich die Liniengruppe um 3130 Å) in Frage, weil die Linie 2537 Å durch die Glaskühlküvette absorbiert wird.

### 2. *Neue Versuchsergebnisse.*

In A I haben wir gezeigt, daß im Gegensatz zu Veröffentlichungen anderer Autoren jede Glassorte ein charakteristisches Spektrum zeigt. Es war also wünschenswert, die Raman-Spektra anderer Glassorten kennenzulernen, um Aussagen über die Zuordnung der Raman-Frequenzen zu bestimmten chemischen Gruppen machen zu können. Durch freundliche Vermittlung von Herrn Prof. Dr. W. Gerlach erhielten wir von der Firma Schott und Genossen[1]), Jena, verschiedene, gekühlte und gespannte Gläser der gleichen chemischen Zusammensetzungen, Gläser mit verschiedenem Bleigehalt, weiter ein Si-freies Kaliphosphorglas und reines geschmolzenes Boroxyd. Die Firma Heraeus-Hanau lieferte uns zwei Quarzglasstücke, ein aus gewöhnlichem geschmolzenen Quarz und ein aus dem sogenannten „Homosil". Von der Firma Dr. Steeg und Reuter, Homburg, erhielten wir ein schönes Stück aus krist. Quarz von ungefähr den gleichen Dimensionen ($12\times13{,}5\times123$ mm³) wie die übrigen untersuchten Glasstücke. Apparatur, Belichtungszeit, Auswertung der Spektren, Aufnahmebedingungen, Dimensionen der Glasstücke usw. waren die gleichen wie in A I.

Die Ergebnisse unserer neuen Messungen und die chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser werden in Tabelle 1 mitgeteilt. In Fig. 1 bringen wir eine schematische Zeichnung der Raman-Spektren der Pb-haltigen Gläser X bis XVI. Wir beschreiben nun, wie in A I, das Aussehen der Raman-Spektren und die Struktur ihrer Banden.

*1. Glas VIII. Ohne Filter* (einstündig): Das Glas zeigt bei der ungefilterten Aufnahme eine außerordentlich starke Fluoreszenz, die besonders intensiv bei 4000 bis 4400 Å ist (siehe Fig. 2a).

[1]) Wir danken besonders Herrn Dr. Erich Schott und Herrn Dr. Berger für ihre Unterstützung.

*Mit Filter* (sechsstündig): Die gefilterte Aufnahme zeigt ein Raman-Spektrum (siehe Fig. 2b) ohne störende Fluoreszenz. Der an die Primärlinie anschließenden kont. Bande (Grenze 530 $cm^{-1}$) überlagern sich breite

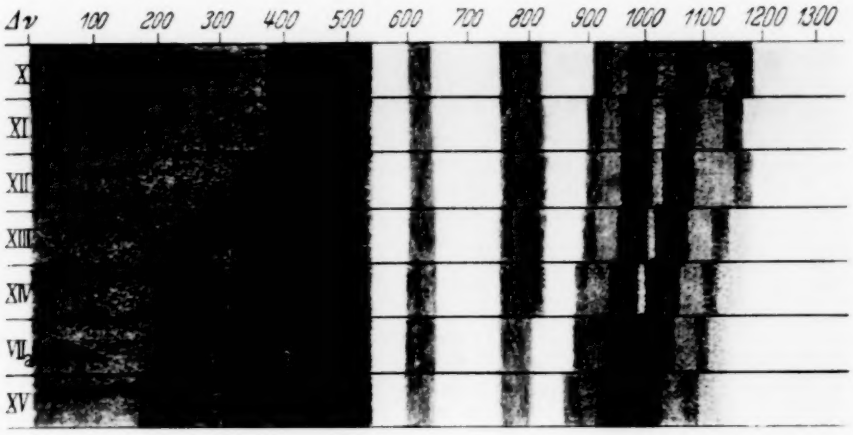



Fig. 1. Schematische Darstellung der Raman-Spektra der Si-Pb-Gläser.

Maxima 380, 450 $cm^{-1}$. Die Linien 620, (707), 800 und (900) $cm^{-1}$ sind relativ scharf, genau so wie die Maxima 1003 und 1070 $cm^{-1}$ der breiten doppelten Bande. Dann folgt eine Linie 1185 $cm^{-1}$ und zwei sehr schwache

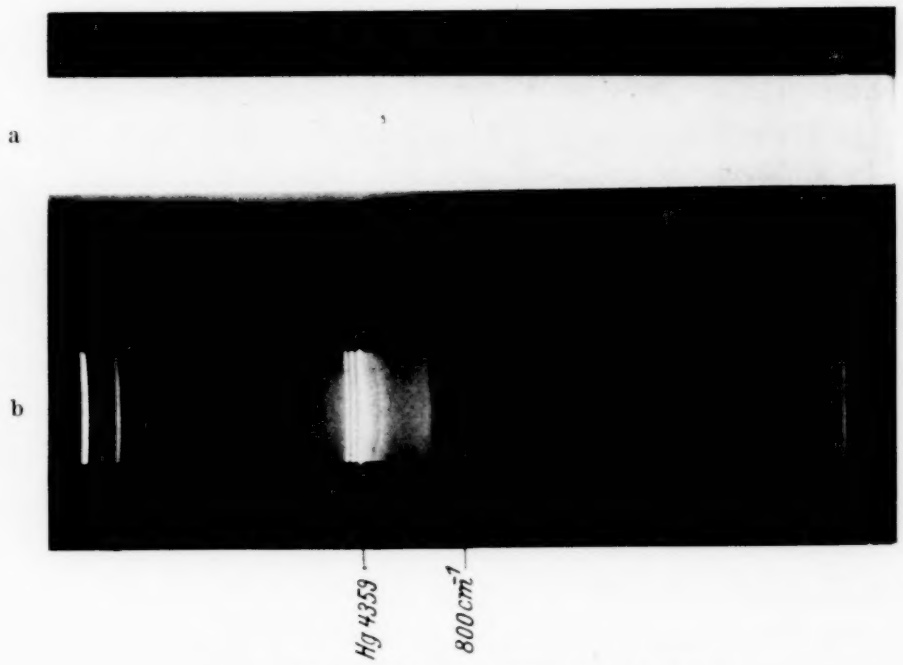



Fig. 2. Glas VIII a) ohne Filter, b) mit Filter.

weniger genau bestimmbare Maxima um (1350) und (1580). Auf Fig. 2b erkennt man auch eine Fluoreszenzbande bei 5100 Å und zwei weitere zu beiden Seiten der Hg-Linie 5461 Å.

Tabelle

| Glas | Chemische Zusammensetzung über 10 % | Chemische Zusammensetzung unter 10 % | Verhältnis $SiO_2$ % : PbO % | Frequenzen Gr. = Grenze der kont. Bande, ( ) = sehr |
|---|---|---|---|---|
| VIII | Si, K | B, Al, Pb, F | — | ? 380–450 530 Gr. 620 (707) |
| IX | Si, Pb | Alk, Al, F | — | ? 360 495–530 „ 600 *d* (700) |
| X | Si, Pb | Alkalien | 2,42 | ? 380 530 Gr. 615 *d* |
| XI | „ „ | „ | 1,51 | ? 360 530 „ 615 |
| XII | „ „ | $B_2O_3$, Alkalien | 1,26 | (240?) 355 530 „ 615 *d* |
| XIII | „ „ | Alkalien | 0,805 | (240?) 355 530 „ 615 *d* |
| XIV | „ „ | „ | 0,544 | (240?) 355 485–530 „ 615 *d* |
| VIIa | „ „ | „ | 0,452 | (232?) 340 485–530 „ 600–640 |
| XV | „ „ | „ | 0,364 | (200?) 340 485–530 „ 615 *d* |
| XVI | „ „ | K, B, Sb | 0.234 | ? ? ? (615) |
| XVII | P, K | B, Al, Mg | — | 350 525 720 |
| XIX | Si, P, Al | B, Ca, Ba, Fe | — | 466 610 |
| XVIII | Geschmolzenes Boroxyd, $B_2O_3$ . . | | | |
| — | Quarzglas, $SiO_2$ . . . . . | | | 230 450 500 Gr. 607 (720) |
| — | Quarz, kristallisiertes $SiO_2$ . . . | | | 127 266 405 ↗398 ↘410 (530) |
| | | | | 357 |
| | | | | 209 (295?) 465 (570–600) |

*2. Glas IX.* Fluoreszenz und Raman-Spektrum dieses Glases stimmt im wesentlichen mit den Beobachtungen an Glas VIII überein. Die ersten Maxima liegen bei 360, 495 $cm^{-1}$; 530 $cm^{-1}$ (Grenze). Die Linien 600, (700), 800 und (910) $cm^{-1}$ sind weniger scharf und intensiv. Die Maxima der doppelten Bande 985, 1055 $cm^{-1}$ zeigen eine schärfere Trennung und sind, wie das nächste Maximum 1125 $cm^{-1}$, nach kleineren Frequenzen verschoben. Die sehr schwache Bande scheint einfach zu sein (1300 bis 1400) $cm^{-1}$.

*3. Glas X bis XVI.* Die Gläser X bis XVI sind nach zunehmendem Bleigehalt geordnet und haben qualitativ die gleiche chemische Zusammensetzung, mit Ausnahme der Gläser XII und XVI, die außer den Alkalien noch Bor (XII) und Antimon (XVI) enthalten. Bei den drei letzten Gliedern dieser Reihe nimmt die gelbe Färbung des Materials zu; Glas XVI ist stark gelb gefärbt.

Die entsprechenden ungefilterten Aufnahmen zeigen eine wachsende violette Absorption, geringere Fluoreszenz und infolgedessen immer klarere Raman-Spektren mit kont. Bande mit der Grenze bei 530 $cm^{-1}$.

Bei dem letzten Glas (XVI) geht die Absorption bis 4500 Å und die kont. Bande sowie die ersten Frequenzen sind sehr schlecht sichtbar, dagegen wird die Streuung nach den längeren Wellen sehr stark.

Tabelle 1.

| n cm$^{-1}$ schwach, $d$ = diffuse, (?) = unsicher | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 800 | | (900) | | 1003 | 1070 | 1185 | | (1350, 1580) |
| 800 $d$ | | (910) | | 985 | 1055 | 1125 | | (1300—1400) |
| 780 $d$ | | | 925 | 993 | 1065 | 1175 | | (1300—1400) |
| 780 $d$ | | | 920 | 985 | 1055 | 1165 | | (1300—1550) |
| 780 $d$— 820 | | | 920 | 985 | 1050 | 1175 | | (1370) |
| 780 $d$— 820 | | | 912 | 975 | 1040 | 1147 | | (1260—1570) |
| 780 $d$— 820 | | | 905 | 962 | 1030 | 1137 | | (1350) |
| 780 $d$—(820) | | | (890) | 956 | 1012 | 1127 | | (1220, 1370, 1570) |
| 780 ? | | | (885)—948 $d$ | | —1000 $d$ | 1110 | | (1220, 1370, 1570) |
| (780) | | | (870) | | —1020 | ? | | (1200 —1400) |
| (800?) Gr. | | Breite Bande 900—1350 | | | | Max. 945, 1190, 1290 | | (1450 —1620) |
| 710—800 | | | 940—1020 | | | 1165 | | 1320 |
| 808 | | | | | | | | 1255 |
| 780—840 | (915) | | 1030—1090 | | 1160—1230 | | | (1390) |
| (740) | (860—950) | | (1025) | | 1083 | 1162 | 1235 | (1400—1600) |
| 803 | | | 1063 | | (1100) | | | ? |

Die gefundenen Frequenzen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und das Aussehen der Spektren zeigt die schematische Zeichnung (Fig. 1), wobei nur die Hauptfrequenzen eingezeichnet sind. Es ist zu bemerken, daß bei den letzten Gläsern sehr deutlich getrennte Maxima in dem Bereich der kleinen (200 bis 500 cm$^{-1}$) und großen (1200 bis 1600 cm$^{-1}$) Frequenzen auftreten. Außerdem zeigt die Frequenz 615 cm$^{-1}$ eine diffuse Struktur, die beim Glas VIIa (vgl. Glas VII, A I)[1]) in zwei Maxima aufgespalten ist. Eine ähnliche Struktur zeigt die Frequenz um 800 cm$^{-1}$. *Die bei den ersten Gläsern sehr deutlich getrennten gleich intensiven Frequenzen* $\sim 990$, $\sim 1060$ cm$^{-1}$ *verschieben sich mit wachsender Dichte und werden bei den letzten Gläsern als intensive diffuse Maxima beobachtet*, wovon die erste kleinere Frequenz immer intensiver bleibt als die größere (siehe Fig. 3, 4, 5, 6).

*4. Glas XVII.* Dieses Glas enthält kein Siliciumdioxyd. Wir erhielten ein sehr klares Spektrum schon bei der ungefilterten Aufnahme mit geringerer Belichtungszeit (siehe Fig. 7 und 8). Es zeigt eine deutliche kont. Bande mit der Grenze bei $\sim 800$ cm$^{-1}$ und keine störende Fluoreszenz.

[1]) Das Glas VIIa ist praktisch dasselbe wie VII. Die Frequenzen der beiden Gläser sind — innerhalb der Meßgenauigkeit — dieselben, nur sind sie beim VIIa besser ausgeprägt, so daß wir einige Maxima besser bestimmen konnten.

Die Maxima liegen bei 350, 525, 720, 945, 1190 und 1290 $cm^{-1}$ und sind ziemlich scharf. *Die Linie bei* 800 $cm^{-1}$ *tritt hier nicht auf.* Eine schwache

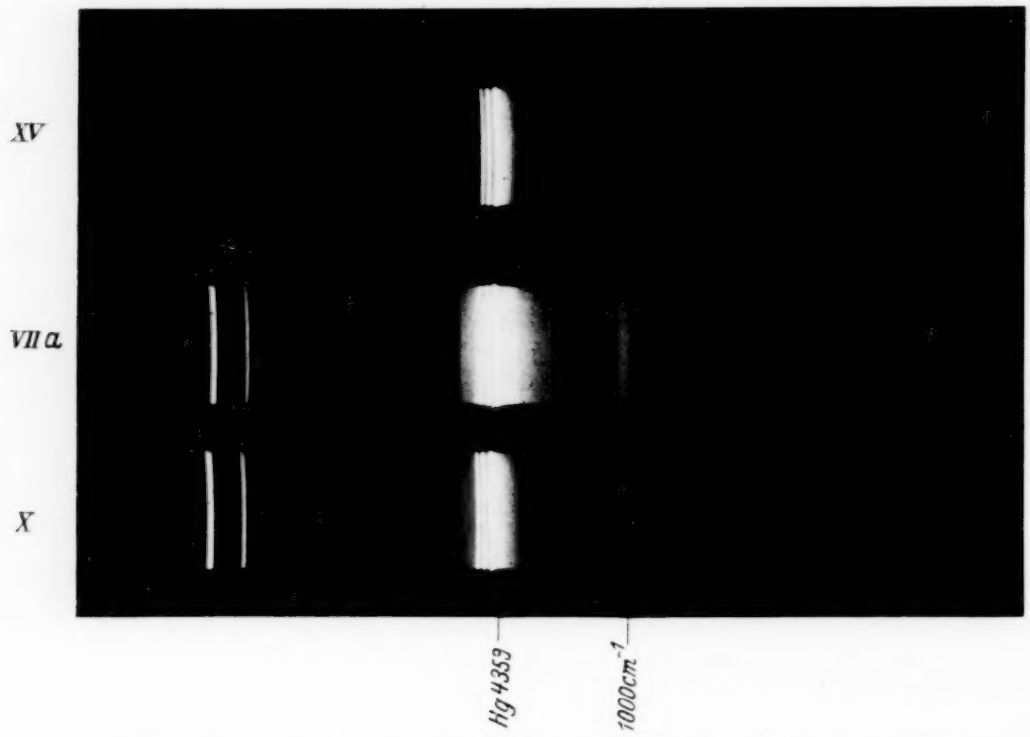



Fig. 3. Raman-Spektra der Si-Pb-Gläser XV, VII a, X (Bel. 5 h mit Filter).

Unsymmetrie in der Photometerkurve auf der langwelligen Seite der Bande 720 deutet auf die Möglichkeit der Existenz einer Linie bei 780 $cm^{-1}$.

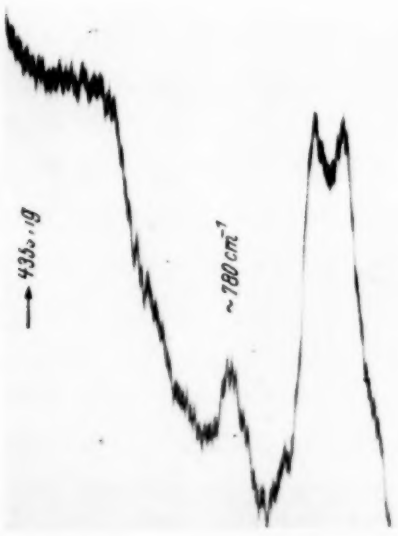



Fig. 4. Photometerkurve Si-Pb-Glas X.

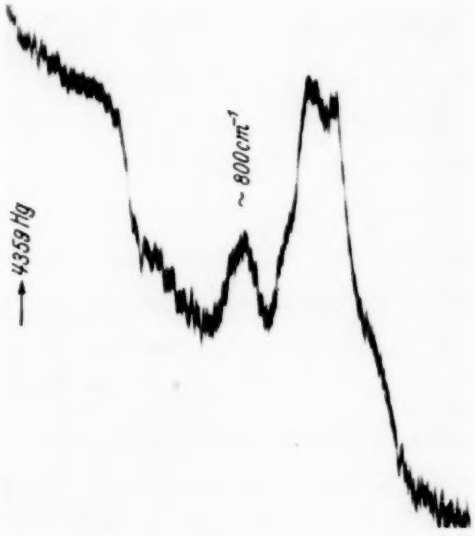



Fig. 5. Photometerkurve Si-Pb-Glas XIII.

*5. Glas XIX.* Das Glas XIX enthält außer Phosphor Si- und Al-Oxyde. Es ist blau gefärbt, so daß wir erst mit 18stündiger Belichtungszeit — ohne

Filter — ein schwaches Spektrum erhalten konnten, das ungefähr wie das des Glases XVII aussieht, die Frequenzwerte sind aber andere: das Spektrum zeigt eine breite Bande mit Maxima und Minima und einen Intensitätsabfall bei 800 $cm^{-1}$, in dem eine breite Raman-Bande bei 755 $cm^{-1}$ liegt [vgl. Glas XVII, III (Sb)].

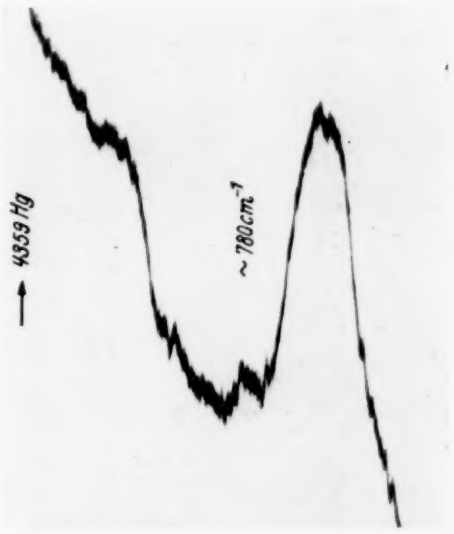


Fig. 6. Photometerkurve Si-Pb-Glas VII a.

*6. Glas XVIII.* Reines $B_2O_3$. Untersucht wurden zwei rechteckige Stücke ($13 \times 13 \times 150$ $mm^3$) von geschmolzenem Boroxyd. Eine Schwierigkeit bei der Aufnahme bestand darin, daß das Glas infolge der Luftfeuchtigkeit oberflächlich angegriffen und deshalb die Lichtausbeute herabgesetzt wurde. Wir haben vor jeder Aufnahme das Stück abgeschabt bis zu guter Durchlässigkeit und erhielten dann bei einer Belichtungszeit von einer halben Stunde (trotz der geringeren Belastung der Hg-Lampe) einen starken kont. Grund und zwei Linien. Eine gefilterte Aufnahme (vierstündig) zeigte dasselbe Linienspektrum[1]) (siehe Fig. 9b und 10). Am intensivsten und schärfsten tritt die Frequenz 808 $cm^{-1}$ auf, und eine schwächere breitere bei 1255 $cm^{-1}$.



Fig. 7. Phosphorkaliglas XVII (Bel. 3 h ohne Filter).

*7. Quarz geschmolzen.* Wir haben zwei runde Quarzstäbe (Durchmesser 15 mm, Länge 150 mm) — ein Stück aus gewöhnlichem Quarzglas mit deutlichen Schlieren und ein schlierenfreies Stück „Homosil" — untersucht. Die beiden Stücke zeigten eine schwache, besonders violette Fluoreszenz, die bei gefilterten Aufnahmen (6- bis 18stündig) vollständig unterdrückt werden kann (siehe Fig. 9a und 11).

Die Raman-Spektra der beiden Stäbe sind innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Das Spektrum hat große Ähnlichkeit mit dem der übrigen Gläser. Es zeigt eine schwache kont. Bande, der eine sehr intensive breite Bande überlagert ist. An die Grenze dieser Bande (230 bis 450 $cm^{-1}$) fällt eine

[1]) Auf dem starken kont. Grund kann man auch Spuren von Linien um 460, 640, 900, 1030, 1100, 1360 $cm^{-1}$ sehen.

Ra-Linie 500 $cm^{-1}$. Die übrigen Maxima liegen auf untergrundfreiem Spektrum. Die Linie $\sim$ 800 $cm^{-1}$ ist breit und zeigt eine deutliche Struktur.

*8. Kristalliner Quarz.* Der krist. Quarz gehört zu den am meisten auf Raman-Effekt studierten Substanzen[1]). Wir haben uns in dieser Arbeit auch mit dem Quarz beschäftigt, um unsere Glasspektren mit dem des Quarzes vergleichen zu können. In A I haben wir die intensiveren Frequenzen des krist. Quarzes angegeben und jetzt können wir die Messungen an einem besseren Spektrum mitteilen, weil uns ein für die Apparatur mehr geeignetes Quarzstück zur Verfügung stand. Die neuen Meßergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Das Spektrogramm und die entsprechende Photometerkurve zeigen Fig. 12 und 13. Außer einigen schwachen Linien (295), 530, (570 bis 600), 740, (860 bis 950), (1025) und (1100) $cm^{-1}$ haben wir die Trennung der Linien 1080 $cm^{-1}$ in zwei Maxima 1063 und

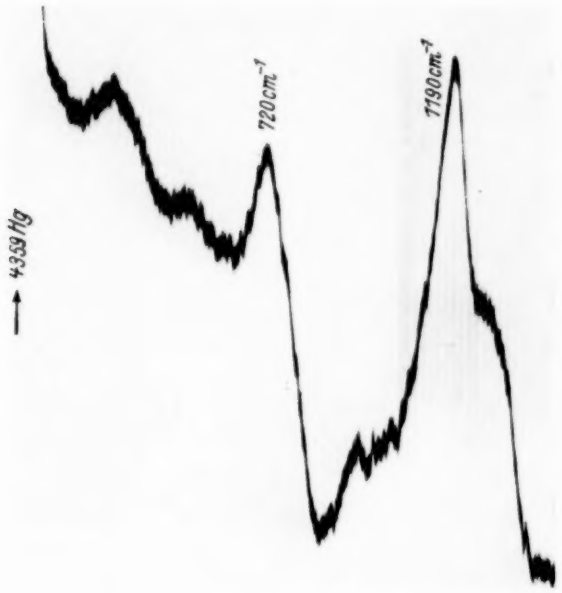



Fig. 8. Photometerkurve K-P-Glas XVII.

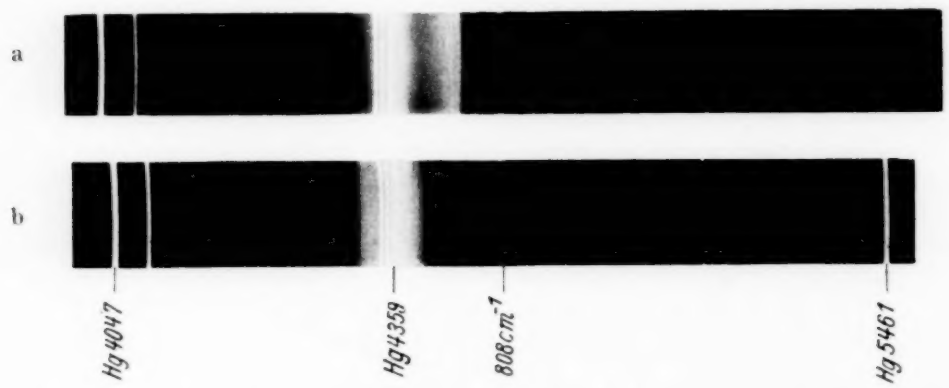



Fig. 9. a) Quarz geschmolzen (Bel. 18 h mit Filter). b) Boroxyd (Bel. 4 h mit Filter).

1083 $cm^{-1}$, die bisher *nur* von Rasetti[2]) bei Anregung mit Hg 2537 Å beobachtet wurde, festgestellt. Die Frequenz $\sim$ 400 $cm^{-1}$, die von Rasetti auch als doppelt (394.4, 403.9 $cm^{-1}$) angegeben wird, konnten wir nicht

[1]) Vollständige Literatur des Raman-Effektes s. Landolt-Börnstein. III. Erg.-Band, 2. Teil, S. 936, 1935. — [2]) F. Rasetti. Cim. (N. S.) **9**. 721, 1932.

deutlich getrennt beobachten. Wir betonen aber, daß bei Anregung mit 4359 Å die Raman-Linie $\sim 400\ cm^{-1}$ in unmittelbarer Nähe von der von 4347 Å erregten starken Frequenz $466\ cm^{-1}$ ($f - 466 = e - 409$) liegt und auf unserer Photometerkurve eine Verbreiterung nach Violett gibt. Aus der Breite der Antistokesschen Linie können wir vermuten, daß die Angaben von Rasetti richtig sind.

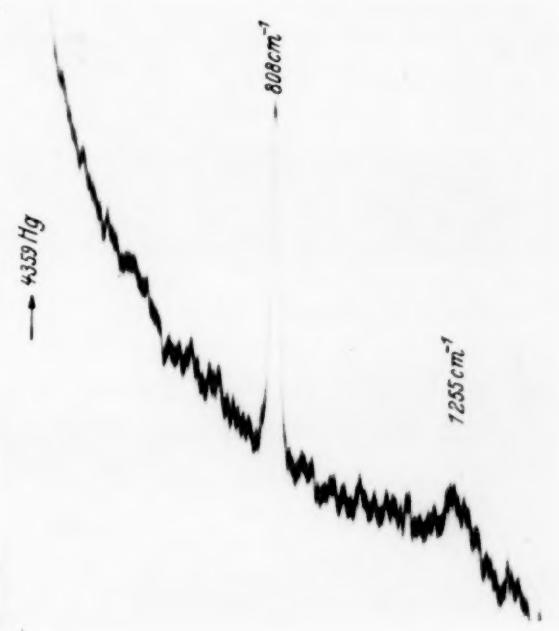


Fig. 10. Photometerkurve Boroxyd.

Das gleiche gilt für die wieder nur von Rasetti angegebene doppelte Struktur (796,3 int. 1; 809,3 int. 2) der Frequenz $\sim 800\ cm^{-1}$. Unser Spektrum und die Photometerkurve zeigen noch keine Auflösung, aber eine Unsymmetrie nach Violett, die sich durch die Intensitäts- und Frequenzdaten von Rasetti deuten läßt.

*9. Gekühlte und gespannte Gläser.* Um festzustellen, ob sich die verschiedene Vorbehandlung der Gläser durch eine Strukturänderung im Raman-Spektrum äußern würde, haben wir Gläser der gleichen chemischen Zusammensetzung, aber verschiedener Kühlung untersucht. Wir konnten bei den Gläsern II, V, VII (siehe A I), die wir im gespannten und gekühlten Zustand untersuchten, innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Unterschied in den Raman-Frequenzen feststellen. Dagegen beobachteten wir eine stärkere Rayleigh-Streuung des Hg-Lichtes in den gespannten Glasstäben, worin die optische Inhomogenität der letzteren zum Ausdruck kommt. Zur Entscheidung dieser Frage sind noch weitere Versuche erforderlich.

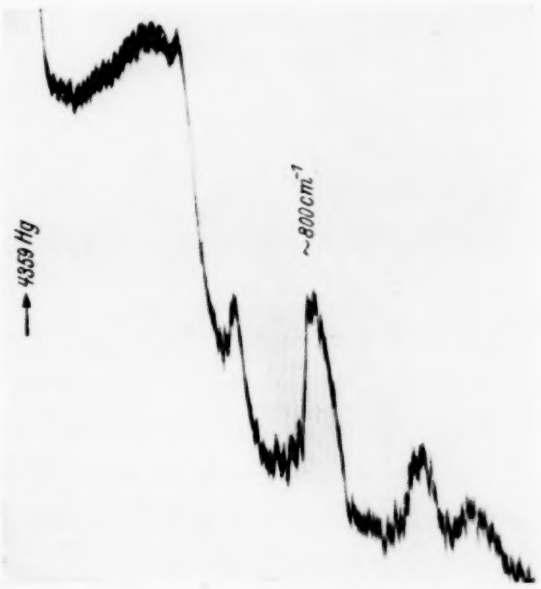


Fig. 11. Photometerkurve Quarz geschmolzen.

### 3. *Diskussion der Versuchsergebnisse.*

*a) Grundzüge der Deutung der Silicatstrukturen.* Eine Diskussion der Raman-Spektren in Beziehung zur Molekülverteilung in Gläsern haben

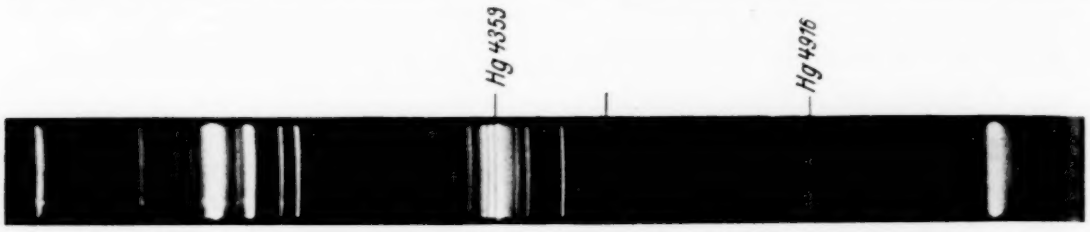



Fig. 12. Quarzkristall (Bel. 9 h ohne Filter: Spektrum scharf justiert 4300—5000 Å).

wir in der Literatur nicht gefunden. Gross und Romanova[1]) besprechen die Intensitätsänderungen der verschiedenen Frequenzen in den Spektren (Belichtung 60stündig) der von ihnen untersuchten zwei Glasstücke und

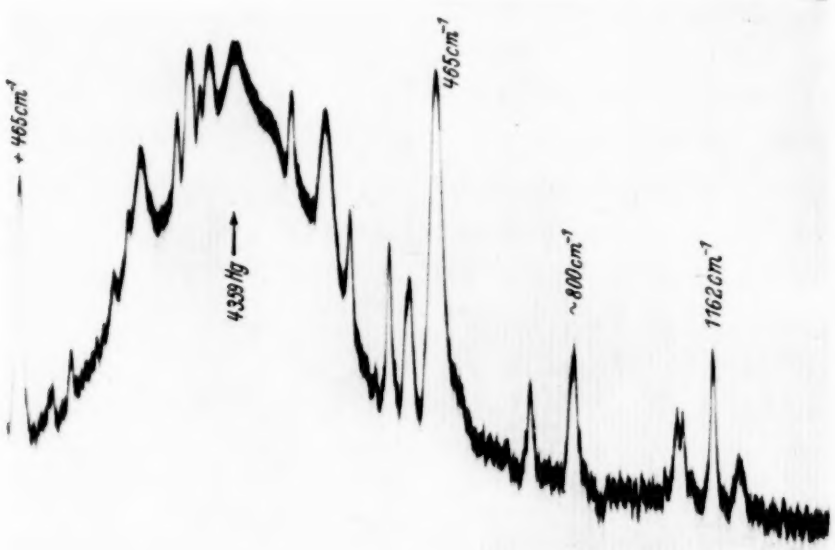



Fig. 13. Photometerkurve Quarzkristall.

finden, daß die in Gläsern vorhandenen Atomgruppen — außer der $SiO_2$-Gruppe — wahrscheinlich keine eigenen Linien besitzen bzw. keinen Einfluß auf die Frequenzen des $SiO_2$ zeigen. Sie glauben auch, daß die von ihnen in dem Bereich 200 bis 1300 $cm^{-1}$ beobachteten gut getrennten Frequenzen keine Gitterfrequenzen sind, weil sie beim krist. Quarz und bei Gläsern auftreten, obwohl die Gläser keine Gitterstruktur haben.

Bhagavantam[2]) untersuchte besseres Material; es gelang ihm, nach 84stündiger Aufnahmezeit nur die intensiveren der Frequenzen deutlich

[1]) S. AI. l. c. — [2]) S. AI. l. c.

zu bekommen. Nach einer Beschreibung der Intensitäten und der Struktur der Banden schließt seine Arbeit ohne weitere Diskussion, da seine Spektra nichts Charakteristisches erkennen ließen.

Unsere Messungen zeigten, daß die Gläser eine interessante Lichtstreuung besitzen, die auch eine gewisse Möglichkeit zur Diskussion gibt. Zunächst müssen wir eine kurze Zusammenfassung älterer Überlegungen[1]) über den Bau von Silicaten, denen man auch die Gläser zuordnen kann, geben.

Bragg[2]) meint, daß die Hauptrolle die $SiO_4$-Tetraeder spielen, die in verschiedener Art [Inseltetraeder $(SiO_4)^{4-}$ in Olivin; komplexe Gruppe $(Si_2O_1)^{6-}$ in Beryll; Ketten $(SiO_3)^{2-}$ in Diopsid; Asbestfasern; Blättchen $(Si_2O_5)^{2-}$ in Glimmer; räumliches Netzwerk $SiO_2$ in Quarz] gebunden sein sollen. Er betont aber die Wichtigkeit der Sauerstoffatome, welche den größeren Prozentgehalt bilden: die O-Atome können als dichtgepackte Gruppen von 4 (Tetraeder) oder 6 Sauerstoffionen (Oktaederecken) auch Metallionen enthalten; Man kann als Hauptnetzwerk ein System von Sauerstoffatomen betrachten, worin es noch Platz für andere Elemente gibt. Ein O-Atom kann nicht von dem Kristall getrennt werden und wahrscheinlich wegen seines großen Umfanges (Durchmesser 2,7 Å) auch nicht eingefügt werden. Ein Siliciumatom kann in Silicatkristallen durch ein Al-Atom ohne Änderung des Gitters, also isomorph, ersetzt werden, es ändert sich nur die negative Ladung, weil das Al-Atom eine kleinere Valenz besitzt. Ähnlich verhält sich ein Gitter mit Bor, jedoch kann Bor ein Si-Atom im Silicat nicht isomorph ersetzen. Das Phosphoratom kann kein Si-Atom ersetzen; es zeigen sich Gruppen von $(PO_4)^{3-}$, deren Zusammenfügen in Ketten, Komplexen u. dgl. (wie in den Silicaten) noch nicht beobachtet werden konnte. Die Koordinationszahlen des O-Atoms gegen Al, Si, B, Be, Zn, Mn, Mg, Fe sind ungefähr die gleichen.

Über den Glaszustand gibt es eine sehr große Zahl von Arbeiten[3]), die auf Grund der verschiedenen Eigenschaften der Gläser verschiedene Hypothesen angeben, z. B. das Glas als Kolloid, mit Schaumstruktur, als halbfeste Lösung, als Kristallitenhaufen, als unterkühlte oder feste Lösung usw. Der erste Versuch, Aufschluß über die Anordnung der Atome

[1]) Volst. Literatur s. E. Schiebold, Kristallstruktur der Silicate, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **11**, 1932; **12**, 1933. — [2]) W. L. Bragg, ZS. f. Kristall. **74**, 237, 1930; Glastechn. Ber. **8**, 449, 1930; vgl. F. Ephraim, „Anorganische Chemie", Verlag Steinkopff 1934. — [3]) Siehe die letzten Bände der Glastechn. Berichte, wobei auch Referate aller über Glas erschienenen Arbeiten vorhanden sind. Vgl. F. H. Zschacke, „Das Glas", Leipzig, Verlag Steinkopf, 1930; G. Tammann, „Der Glaszustand", Leipzig, Verlag Joh. Ambr. Barth.

in Gläsern zu erhalten, stammt von Zachariasen[1]). Da die mechanischen Eigenschaften der Gläser bei tiefer Temperatur ähnlich denen der Kristalle sind, geht Zachariasen von der Annahme aus, daß die Kräfte zwischen den Atomen bei Gläsern und Kristallen dieselben sind, und deswegen die gleichen Koordinationszahlen wie in den Silicaten vorhanden sein müssen. Die Röntgenaufnahmen zeigen (wenigstens bei Quarzglas) ungefähr eine ähnliche Anordnung wie die des Cristobalits, d. h. 6-Ringsysteme. Diese Annahme führt aber zu Widersprüchen mit der Dichte der Gläser und ihren thermischen Eigenschaften. Es ist also notwendig, auf die Kristallitenhypothese zu verzichten. Weiter behauptet Zachariasen, daß die Gläser aus einem Netzwerk („Fachwerk"), das weder periodisch, noch symmetrisch sei, bestehen. Jedes Atom ist strukturell ungleichwertig, die Atomanordnung ist nach allen Richtungen statistisch dieselbe, so daß Isotropie erhalten bleibt. Die Energiewerte zur Trennung der verschiedenen Atome sind über ein breites Band verteilt, deswegen gibt es keinen scharfen Schmelzpunkt. Er diskutiert danach die chemischen Eigenschaften der glasbildenden Oxyde und findet schließlich, daß die Sauerstoffgläser die Formel $A_m B_n O$ haben, wobei $B$ diejenigen Kationen sind, die in den glasbildenden Oxyden enthalten sein sollen, z. B. B, Si, Ge, P, As usw. $A$ bedeuten die übrigen Kationen, die größer als die $B$-Ionen sind und eine kleinere Ladung besitzen, z. B. die Alkalien, ferner Ca, Ba, Pb usw.

Warren[2]) untersuchte Quarzglas und Natrongläser durch Röntgenaufnahmen und findet, daß die Aufnahmen von wärmebehandelten Proben für die Theorie von Zachariasen und gegen die Kristallitenhypothesen sprechen. Bei Gläsern mit geringerem Na-Gehalt stimmt das Maximum der Streukurve mit dem des Quarzglases überein. Ein zunehmender Na-Gehalt verwischt dieses Maximum und ruft ein anderes hervor, das immer stärker wird. Warren meint, daß dieses neue Maximum zu der Koordination der O-Atome, um das Na-Atom herum, gehört.

*b) Die aus dem Raman-Spektrum für die Glasstruktur sich ergebenden Gesichtspunkte.* Wir stellen zunächst die Frage: Ist die Fachwerkhypothese von Zachariasen mit unseren Raman-Spektren in Übereinstimmung zu bringen?

Dieser Hypothese nach müssen die Frequenzen der beliebig verschiedenen Netzringe eine kont. Bande bilden, der sich die Raman-Frequenzen der

---

[1]) W. A. Zachariasen, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841, 1932; Journ. Chem. Phys. **3**, 162, 1935; Glastechn. Ber. **11**, 120, 1933; **13**, 171, 1935. — [2]) B. E. Warren, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 249, 1934; Phys. Rev. **45**, 657, 1934; vgl. Glastechn. Ber. **13**, 170, 1935.

vorhandenen einzelnen chemischen Bindungen überlagern. In der Tat zeigen die Spektren eine ähnliche Struktur: Die an die Primärlinie anschließende kont. Bande (bis $\sim 550\ cm^{-1}$) kann den Schwingungen des Netzwerkes entsprechen; ihre scharfe Grenze zeigt, daß für die äußeren Schwingungen des Netzwerkes eine Grenzfrequenz existiert, deren $\Delta\nu$ von der qualitativen Zusammensetzung des Glases abhängt: bei gleicher qualitativer Zusammensetzung bleibt es, ungefähr unabhängig von der quantitativen Zusammensetzung, konstant (zu letzterem vgl. die Reihe von Si-Pb-Gläsern).

Wir müßten also in den übrigen im Raman-Effekt beobachteten Frequenzen die Schwingungen der einzelnen chemischen Bindungen sehen. Das verschiedene Aussehen der von uns beobachteten Spektren und die Anzahl der Frequenzen ist ein Hinweis dafür, daß diese Frequenzen nicht nur der Gruppe $SiO_4$ zugeordnet werden dürfen, da die Raman-Spektren der Gläser schwer mit der relativen Lage der inneren Frequenzen dieser Gruppe ($SiO_4$) in Einklang zu bringen sind[1]). Wir glauben vielmehr, daß sich den inneren Schwingungen dieser Gruppe Frequenzen anderer bestimmter komplexer Gruppen überlagern, *deren Typus von allen an der Konstitution des Glases teilnehmenden Atomen (besonders von Sauerstoff) abhängt*. Diese Zuordnung halten wir für notwendig, sonst können wir nicht verstehen, warum der zunehmende Pb-Gehalt (siehe Gläser X bis XVI) die Frequenzen 900 bis 1200 so systematisch verschiebt.

Es gibt also in Gläsern bestimmte komplexe Gruppen („Packungen"), deren Schwingungsbedingungen durch die Zahl und die Eigenschaften der enthaltenen Ionen gegeben sind. Ein sehr interessantes Beispiel ist Glas XII, welches außer Si und Pb noch Bor (Verhältnis $SiO_2\% : B_2O_3\% = 125$) enthält: Die ausgeprägten Frequenzen 900 bis 1200 verschieben sich trotz höheren Pb-Gehaltes nicht deutlich gegen die von Glas XI, weil eine gewisse Kompensation der Wirkung der großen schweren zweiwertigen Pb-Ionen durch die leichten kleinen (Durchmesser 0,4 Å) dreiwertigen B-Ionen eintritt[2]). Eine ausgeprägte Verschiebung nach kleineren Frequenzen erkennt man auch bei den Gläsern VIII und IX; in letzteren ist das leichte K durch das schwere Pb ersetzt. Ziemlich allgemein sind die Raman-Linien besser definiert, wenn schwere Atome im Glas vorhanden sind; vgl. z. B. A I: Glas I, Gläser II, IV, V. Man könnte diese Verschiebungen an sich auch so deuten, daß sie bloß den Änderungen der

[1]) Siehe J. Weiler, l. c., A I; Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, l. c., A I. — [2]) Man kann hier an die allgemeinen Prinzipien der Kristallchemie von V. M. Goldschmidt denken.

$SiO_4$-Tetraederschwingungen durch die Beeinflussung der anderen Atome entsprechen. Diese Deutung halten wir aber für unzureichend, weil auch Intensität und Schärfe aller Frequenzen in krist. Quarz, Quarzglas und Gläser mit vorwiegend $SiO_2$ ganz verschieden sind und kein Zusammenhang mit der $SiO_2$-Konzentration erkennbar ist. Einen solchen könnte man höchstens durch die Annahme herstellen, daß die im Quarzglas beobachteten zwei diffusen Frequenzen (1030 bis 1090 und 1160 bis 1230 $cm^{-1}$) in Gläsern noch diffuser werden und eine ziemlich gleichmäßige Grundbande bilden, der sich die sehr starken Frequenzen der neuen komplexen Gruppen überlagern (siehe Fig. 1).

Zwischen der Grenze der kont. Bande und dem Anfang der intensiveren Maxima, d. h. zwischen 550 bis 900 $cm^{-1}$, gibt es zwei Frequenzen 610 und 800 $cm^{-1}$, die bei fast allen Gläsern und bei geschmolzenem Quarz ungefähr konstant bleiben. Die Schärfe und Intensität dieser Schwingungen zeigen in Beziehung auf den Si-Gehalt keine eindeutige Regelmäßigkeit. Um diese Frequenzen zu erklären, machen wir folgende Annahme: *Diese Werte gehören zu Schwingungen, an denen nur die* O-*Atome beteiligt sind.* Man könnte z. B. sagen, daß die Frequenzen (besonders die 610 $cm^{-1}$) zu einem (? 6)-Ring von Sauerstoffatomen gehört[1]). Beim *Boroxyd* tritt die Frequenz 800 auf ($\sim$ 600 fehlt sicher!), die außerordentlich stark und scharf bei diesem nicht kristallisierbaren Oxyd erscheint, etwa ebenso wie beim krist. Quarz. Da das Verhältnis der Ionenvolumina O : B sehr groß ist (150 : 1), wird das Netzwerk wesentlich durch die O-Ionen bestimmt. Die Linie 808 $cm^{-1}$ ist dann als eine $\begin{matrix}\vdots & \vdots\\ \cdots O \cdots & O \cdots\\ \vdots & \vdots\end{matrix}$-Schwingung zu deuten, die sich wegen der im $B_2O_3$ vorliegenden reinen Verhältnisse sehr deutlich äußert. Es ist also das Boroxyd eine Packung von Sauerstoffionen[2]), in der noch die B-Ionen liegen. Diese Annahme befindet sich in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Bragg (l. c.) über die bisher vernachlässigte Deutung der O-Atome in Silicate. Außerdem spielt nach Zachariasen (l. c.) in der Glasbindung die Koordinationszahl der Sauerstoffatome gegen die übrigen Ionen eine wichtige Rolle. Z. B. ist Boroxyd das am besten zur Glasbildung neigende Oxyd. In der neueren Literatur ist eine O—O-Bindung

[1]) Vgl. Cyklohexane 802 $cm^{-1}$; Benzol 606 $cm^{-1}$; 850 $cm^{-1}$ usw. — [2]) Anmerkung: 1. Bei den Diamanten findet man eine einzige starke Linie 1332 $cm^{-1}$. 2. Wenn man die bekannte Schwingung des $O_2$-Moleküls $\sim$ 1560 $cm^{-1}$ betrachtet und die Verteilung der Bindungskraft nach vier Richtungen annimmt, dann bekommt man $1560 : \sqrt{4} = 780\ cm^{-1}$.

(nicht rein chemisch, sondern eher koordinativ) nicht unbekannt; z. B. ist bei den polymerisierten Wassermolekülen mit einer solchen Bindung zu rechnen[1]).

Hier ist zu bemerken, daß die bei krist. Quarz (diffuse oder doppelt?) und Quarzglas (sehr diffuse!) Frequenz 800 $cm^{-1}$ nach der obigen Annahme eine Überlagerung zweier Frequenzen, nämlich einer $\cdots\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{O}}\cdots\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{O}}\cdots$- und einer $O\cdots\overset{O}{\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{Si}}}\cdots O$-Frequenz sein kann. Für die letztere machen wir keine Zuordnung, denn es kann im allgemeinen nicht jede Schwingung des krist. Quarzes einem bestimmten Schwingungstypus der $SiO_4$-Gruppe zugeordnet werden, weil die tetraedrische Packung von Sauerstoffatomen in Silicaten nicht ohne weiteres dem freien Tetraeder, z. B. $CCl_4$, $(SO_4)^{2-}$ vergleichbar ist. — Andere Verhältnisse liegen vor bei den Phosphorgläsern: Es gibt hier andere Konfigurationen, das Glas zeigt fast keine Fluoreszenz, die Raman-Frequenzen sind relativ scharf und intensiv. Hierin kommen zum Ausdruck die andersartigen Verhältnisse des O-Atoms gegen das Phosphoratom und die Anwesenheit eines größeren Gehaltes der großen K-Ionen (Durchmesser 2,6 Å).

Schließlich ordnen wir die bei den letzten Gliedern der Pb-Reihe beobachteten kleinen Frequenzen (Bereich von 200 bis 500 $cm^{-1}$) den Pb—O-Bindungen zu[2]). Die zweite beim Boroxyd gut sichtbare Linie von 1255 $cm^{-1}$ entspricht dann der B—O-Schwingung.

Wir dürfen uns also folgendes Bild der Gläser machen: „Ein Glas besteht vorwiegend aus O-Ionen, die eher koordinativ als rein chemisch miteinander und den glasbildenden Elementen B, Si usw. verknüpft sind. Die inneren Schwingungen bestimmter komplexer Gruppen äußern sich als Raman-Frequenzen und sind durch die Zahl und Art der teilnehmenden Atome beeinflußbar. Diese Gruppen können alle Orientierungen haben und liefern deswegen keine scharfen Röntgenbeugungsfiguren. Da es keine periodische Wiederholung eines Netzes (Fachwerk) gibt, überdecken die äußeren Schwingungen einen kontinuierlichen Bereich, der mit einer scharfen Maximalfrequenz abbricht."

[1]) I. R. Rao, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 489, 1934; F. Matossi u. H. Fesser, ZS. f. Phys. **96**, 12, 1935. — [2]) Vgl. Ba—O-Glas V, AI; ferner die intensiven Frequenzen des $Pb(CH_3)_4$ 130, 460, 473 $cm^{-1}$.

Wir stellen unsere Überlegungen zur Kritik und wir werden uns glücklich schätzen, wenn sich etwas davon als richtig erweist. Wenigstens glauben wir, neue experimentelle Daten gegeben und eine Richtung gezeigt zu haben, die vielleicht größeren Erfolg als die anderen Untersuchungsmethoden verspricht. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### *4. Zusammenfassung.*

Es wurde mitgeteilt:

1. Beweise für die Richtigkeit der Deutung des an die Primärlinie anschließenden Kontinuums (siehe A I) als Raman-Effekt.

2. Raman-Spektra verschiedener Glassorten (mit und ohne $SiO_2$). Quarz krist. und amorph und von Boroxyd.

3. Systematische Änderungen in Raman-Spektra als Funktion des $SiO_2$: PbO-Gehaltes; Einfluß von Borzusatz auf die Größe der Frequenzen.

4. Kurze Darlegung verschiedener Auffassungen über die Konstitution der Silikate und Gläser.

5. Versuche zur Deutung der Spektren:

a) Das Kontinuum wird geliefert durch die Schwingungen eines Netzwerkes (Zachariasen),

b) Die Zuordnung der Frequenzen nur an die $SiO_4$-Gruppe ist unzureichend,

c) Annahme über die Existenz komplexer Gruppen von bestimmtem Typus,

d) Annahme über eine O—O-Schwingung und Betrachtung der Gläser als komplexe Sauerstoffverbindungen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach möchte ich meine große Dankbarkeit für sein warmes Entgegenkommen aussprechen und ihm diese Arbeit widmen. Herrn Dr. J. Weiler verdanke ich viele wertvolle Ratschläge. Die Arbeit wurde während der Verlängerung meines Stipendiums von der Universität Athen ausgeführt. Dem Senat der Finanzkommission und Herrn Prof. Dr. D. Hondros möchte ich meinen besten Dank aussprechen.

*München*, Physikalisches Institut der Universität, den 31. Januar 1936.

# Über die Verwendungsmöglichkeit einer Urankompensation zur exakten Messung der Ultrastrahlung.

Von **K. H. Strauss** in Halle (Saale).

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1936.)

Untersuchungen über die zeitlichen Schwankungen der Intensität der Ultrastrahlung mit Ionisationskammern erfordern eine sorgfältige Kompensation des Ionisationsstromes. Das Ziel dieser Arbeit war, eine radioaktive Kompensationsmethode mit $\beta$-Strahlen von Uran auf ihre Brauchbarkeit gegenüber einer elektrischen Kompensation zu prüfen. Die an ein und derselben Ionisationskammer durchgeführten Messungen ergaben, daß sich mit einer Urankompensation mit einfachen Mitteln eine große Meßgenauigkeit erzielen läßt, daß also diese Kompensationsmethode für Dauermessungen gut geeignet ist.

*Einführung.* Zur Beobachtung der Schwankungen der Ultrastrahlungsintensität mit Ionisationskammern sind Apparaturen erforderlich, mit denen eine Ausmessung des Stundenwertes des Ionisationsstromes auf etwa $1^0/_{00}$ möglich ist. Verwendet werden allgemein Druckkammern von 10 Liter und mehr Inhalt, bei denen die auftretenden Ladungen durch Influenz einer konstanten entgegengesetzten Elektrizitätsmenge kompensiert werden. Hoffmann[1]) entwickelte in den Jahren 1926 bis 1930 zwei Apparaturen, bei denen die zur Influenz benötigten Spannungen von einem synchron ablaufenden großen Spannungsteiler (Kompensationswalze) abgegriffen werden, während Steinke[2]) bei seiner Standardapparatur in Abständen von $^1/_2$ Minute ruckweise Ladungen influenziert. Die ebengenannten Apparaturen sind in ihrem Aufbau so kompliziert, daß sie bei Dauerregistrierungen täglich kontrolliert werden müssen, wenn der verlangte Genauigkeitsgrad von $1^0/_{00}$ des Stundenwertes eingehalten werden soll. Es lag deshalb nahe, eine einfache, aber genaue Apparatur zu entwickeln, bei der die $\beta$-Strahlen von Uran zur Kompensation des Ionisationsstromes benutzt werden. Vor einiger Zeit beschrieb Compton[3]) eine solche Ionisationskammer, wobei aber über die erreichte Genauigkeit keine Aussagen gemacht waren. Es galt daher, an ein und derselben Ionisationskammer Ultrastrahlungsmessungen über längere Zeit mit elektrischer und radioaktiver Kompensation durchzuführen, und beide Methoden bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit zu vergleichen.

---

[1]) G. Hoffmann, Gerlands Beitr. z. Geophys. **20**, 12, 1928; **22**, 141, 1929; G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930. — [2]) E. G. Steinke, Handb. d. Phys. XXIII/2, 485, 1933. — [3]) A. H. Compton, Rev. scient. Instr. 45, 415, 1934.

### *I. Die elektrische Kompensationsmethode.*

*1. Apparaturbeschreibung.* Die Apparatur war im Erdgeschoß des physikalischen Instituts aufgestellt. Die Ionisationskammer war mit 12 cm Blei gegen die Umgebungsstrahlung abgeschirmt. Weiter wirkte das gesamte über der Apparatur liegende Gebäude stark absorbierend, wodurch nur harte Strahlungskomponenten zur Beobachtung gelangten. Die Temperatur im Meßraum war nur geringen Schwankungen unterworfen, so daß Temperaturstörungen ausgeschlossen waren. Als Ionisationskammer wurde ein Stahlzylinder von 7 Liter Inhalt benutzt. Der Zylinder wird mit einer 4 cm starken Eisenplatte verschlossen, die mit einem Bleiring gedichtet ist, und die die Durchführungen für die Isolatoren enthält. Der in der Mitte der Platte befindliche Hauptisolator aus Preßbernstein trägt

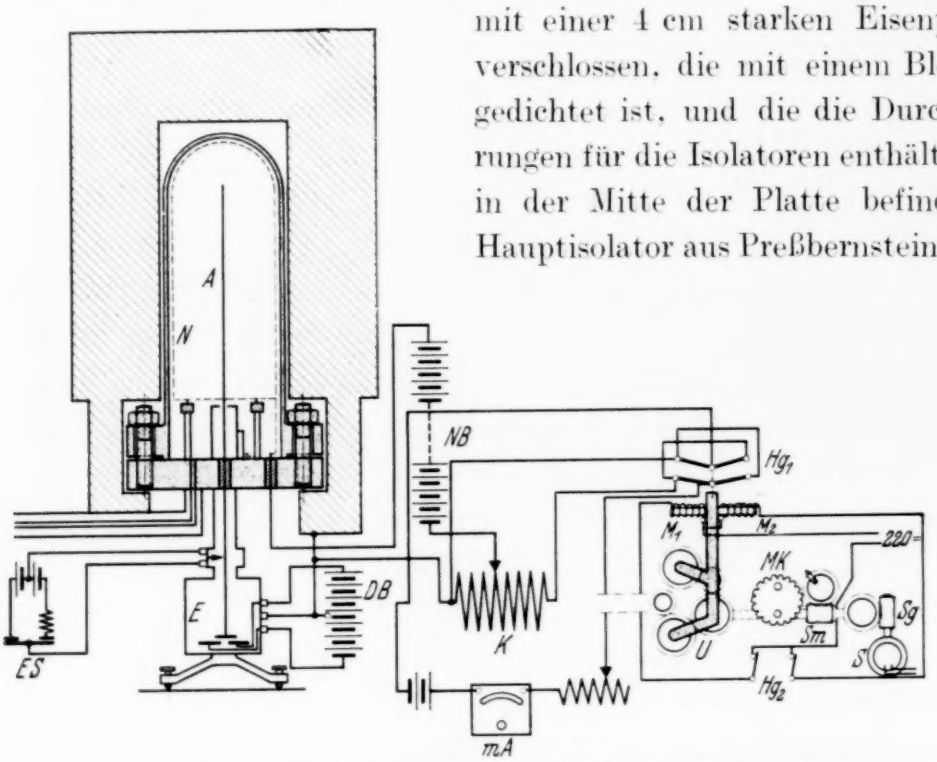



Fig. 1. Schaltschema der Apparatur mit elektrischer Kompensation.

den Auffänger $A$ (Fig. 1), der mit dem vereinfachten Duantenelektrometer[1]) $E$ verbunden ist. Die Kammer ist mit Preßluft von 20 Atm. Überdruck gefüllt. Die auftretenden Ladungen werden durch Influenz über das Netz $N$ kompensiert. Die erforderlichen Spannungen werden von dem kontinuierlich ablaufenden Spannungsteiler $K$ (Kompensationswalze) abgegriffen. Die Aufgaben der elektrischen Schaltanlage sind folgende:

1. gleichmäßiger Ablauf der Kompensationswalze,
2. Erdung des Elektrometers in halbstündigen Abständen,

[1]) G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 822, 1930; K. Engel u. W. S. Pforte, ebenda **32**, 81, 1931.

3. nach 4 Stunden nach Ablauf der Kompensationswalze: Erdung des Elektrometers, Umschalten des Drehsinnes der Walze, Umpolen des Kompensationsstromes und Freimachen des Elektrometers.

Die Kompensationsanordnung wurde gegenüber der im Jahre 1930 von Hoffmann und Pforte (l. c.) beschriebenen Apparatur einfacher gestaltet. Zum Antrieb der Kompensationswalze dient der Synchronmotor $S$ (Grammophonmotor), dessen Drehzahl (78 U/min) durch ein Schneckengetriebe $Sg$ soweit herabgesetzt wird, daß die Zeit für eine Umdrehung

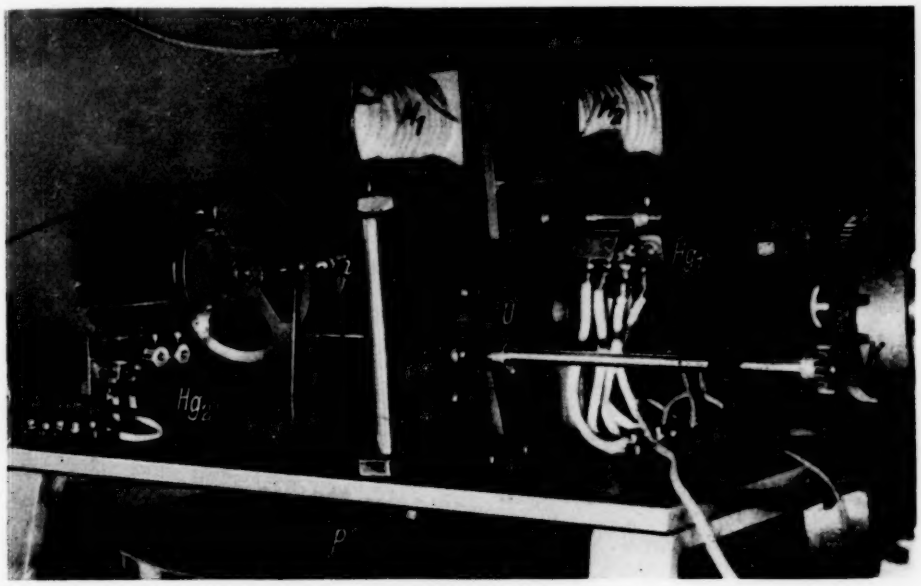



Fig. 2. Abbildung der Schaltanlage.
$P$ Plattenteller des Grammophonmotors, $U$ Wendegetriebe, $M_1$ $M_2$ Umschaltmagnete für das Wendegetriebe, $Hg_1$ Quecksilberröhrchen zum Umpolen des Kompensationsstromes, $Sm$ Schneckengetriebe zum Maltheserkreuz, $MK$ Maltheserkreuz, $Hg_2$ Quecksilberröhrchen zur Betätigung der Schaltmagnete, $K$ Antrieb der Kompensationswalze.

der Kompensationswalze $K$ 2 Minuten beträgt. Nach Ablauf der 120 Windungen der Walze erfolgt alle 4 Stunden die Umkehrung ihrer Drehrichtung mit dem Wendegetriebe $U$. Gleichzeitig geschieht das Umpolen des Kompensationsstromes durch die dreipoligen Quecksilberschaltröhrchen $Hg_1$. Das Wendegetriebe wird durch die Magnete $M_1$ und $M_2$ umgesteuert, die abwechselnd durch die Schaltröhrchen $Hg_2$ eingeschaltet werden. Die Stifte auf dem Maltheserkreuz $MK$, das durch ein weiteres Schneckengetriebe $Sm$ weiterbewegt wird, betätigen diese Quecksilberröhrchen. Mit dem Schneckengetriebe $Sm$, das einen halbstündigen Umlauf hat, ist gleichzeitig der Erdschalter $ES$ gekoppelt. Fig. 2 zeigt eine Ansicht der Schaltapparatur. Die Registrierung der Elektrometerausschläge erfolgte fortlaufend photographisch (Papiertransport 50 cm/Tag).

Die innerhalb einer bestimmten Zeit übergehende Ladung $E$ ist durch die Beziehung $E = C \cdot V$ gegeben. Es bedeutet $C$ die Kapazität des Auffängers gegen das Schutznetz, $V$ die in der bestimmten Zeit an der Kompensationswalze erfolgte Spannungsänderung. Hiervon ist $V$ sofort durch den Walzenwiderstand, den Kompensationsstrom und durch die Ablaufgeschwindigkeit der Walze gegeben; die Kapazität muß noch bestimmt werden. Dies geschieht in einfacher Weise mit einer Brückenmethode[1]), bei der das Elektrometer selbst als Nullinstrument verwendet wird. Als Vergleichsnormale wird ein Harms-Kondensator benutzt. Die Messung ergab als Kapazität des Systems $C = 3{,}76$ cm. Die Duantenspannung des Elektrometers betrug $\pm$ 15 Volt, die Netzspannung $+$ 200 Volt, der Kompensationsstrom war 137/2 mA. Als Walzenwiderstand wurde 4,6 Ohm/Windung errechnet. Die Spannungsempfindlichkeit betrug 1 mV/mm, die Ladungsempfindlichkeit 150000 E. Q./mm. Eine Gangbestimmung ohne Kompensation ergab etwa 270 mm in 1777 sec (1800 sec weniger 23 sec Erdungszeit).

2. *Messungen.* Mit dieser Apparatur wurden fortlaufende Meßreihen von etwa 6 Wochen durchgeführt. Diese erstreckten sich vom 18. Mai 1935 bis 21. Juni 1935, wobei etwa 1300 Halbstundenwerte zur Auswertung gelangten. Da die Messungen nur zum Zwecke der Prüfung der Apparatur angestellt wurden, beanspruchen sie in ihrer Diskussion keineswegs einen Anspruch auf Vollständigkeit. Es sollte lediglich der mittlere Barometereffekt festgestellt werden, um die mittlere statistische Streuung bestimmen zu können.

*a) Barometereffekt*[2]). Während der Meßreihe traten nur geringe Barometerschwankungen zwischen 756 und 767 mm Hg auf. Die Abweichungen der Strahlungsintensität vom Mittelwert sind deshalb auch nur gering.

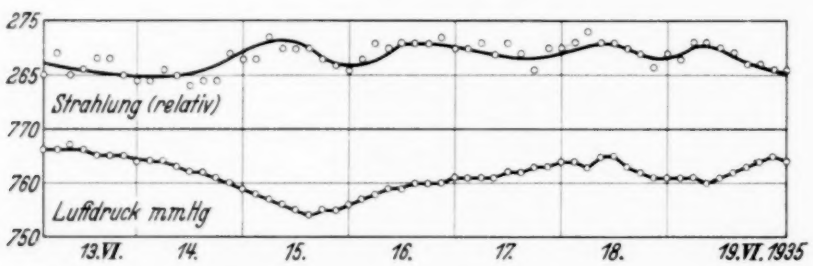



Fig. 3. Einzelmessungen mit elektrischer Kompensation.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt aus den fortlaufenden Messungen. In jedem Punkte sind drei Registrierstunden zusammengefaßt. Die Gegenläufigkeit von Luftdruck und Strahlung ist zu erkennen; die Korrelation zwischen beiden betrug $-0{,}61$. Die obere Kurve zeigt den Strahlungsverlauf, die untere die Barometeränderung.

---

[1]) G. Hoffmann, Handbuch der Experimentalphysik Wien-Harms X, Elektrostatistik, S. 135. — [2]) L. Myssowski u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **39**, 146, 1926; G. Hoffmann u. F. Lindholm, l. c.

Fig. 4 gibt den mittleren Barometereffekt wieder, der eine Größe von $-0{,}43\,\%$/cm Hg hatte. Die mittlere Intensität ist $= 1000$ gesetzt. Die Zahlen an den Punkten geben die Anzahl der einzelnen Meßwerte wieder. Der Barometereffekt ist sehr klein. Nach den Arbeiten von Messerschmidt[1]) wurden im Dachgeschoß des Institutes gefunden:

bei 10 cm Pb $-1{,}84\,\%$/cm Hg,
bei 20 cm Pb $-1{,}04\,\%$/cm Hg.

Der geringe Einfluß der Luftdruckschwankungen läßt sich dadurch erklären, daß die Messungen im Erdgeschoß ausgeführt wurden. Das Zimmer ist allseitig bis zum Dach mit Mauern von einer Stärke von 55 cm umgeben, so daß die zusätzliche Abschirmung sehr groß ist.

*b) Statistische Verteilung.* Der Mittelwert des Elektrometerganges betrug ohne Kompensation während der Meßdauer von 30 Minuten etwa 270 mm. Da bei genauer Kompensation die einzelnen Meßwerte leicht ineinander übergehen, wurde der Ionisationsstrom etwas unterkompensiert, so daß die mittlere Ausschlaglänge 6 mm betrug. Zur Ermittlung der statistischen Verteilungskurve wurden sämtliche Meßwerte nach dem mittleren Barometereffekt auf einen Barometerstand von 761 mm Hg reduziert. Fig. 5 gibt diese Kurve wieder. Aufgetragen ist als Ordinate die Strahlungsintensität (mittlere Intensität $= 100\,\%$), als Abszisse die Anzahl der Einzelwerte. Der Pfeil zeigt die mittlere Streubreite von $\pm 1{,}7\,\%$.

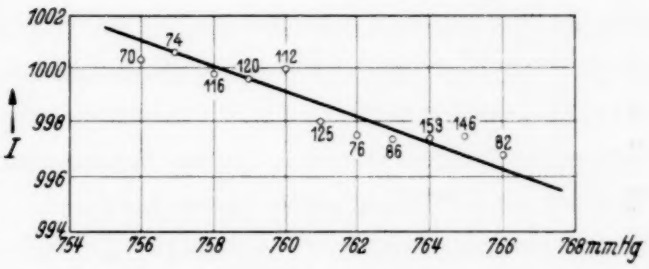



Fig. 4. Barometereffekt bei elektrischer Kompensation.

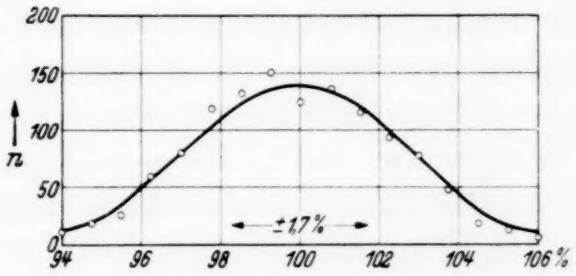



Fig. 5. Statistische Verteilungskurve bei elektrischer Kompensation.

Die so ermittelte statistische Streuung von $\pm 1{,}7\,\%$ ist aber nicht die wahre Schwankung, die durch die Ionisationseffekte allein hervorgerufen wird. Es müssen sich einmal bei den langdauernden Messungen die Abweichungen vom mittleren Barometereffekt (Schwankungen zweiter Art) als zusätzliche Schwankung überlagern, zum anderen werden sich die

[1]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.

Störungen an der Schaltapparatur für die elektrische Kompensation bemerkbar machen. Es sollen nun die Größen der einzelnen störenden Einflüsse ermittelt werden. An die Schaltapparatur werden sehr hohe Anforderungen gestellt: Gleichmäßiger Ablauf der Kompensationswalze, Gleichheit der Erdungsintervalle und größte Konstanz des Kompensationsstromes.

Der Kompensationsstrom läßt sich selbst bei größter Sorgfalt nicht vollkommen konstant halten. Zu den Messungen war eine Kompensationsspannung von 60 Volt erforderlich, dabei betrug der Strom 68,5 mA. Es wurden stets fünf Zellen der Akkumulatorentype Accomet II parallelgeschaltet, so daß jede Zelle nur mit etwa 14 mA belastet wurde. Dennoch fiel der Strom nach einigen Tagen um $^1/_2$ mA, das sind $^2/_3$%, ab, ehe er nachreguliert wurde. Dieser Fehler muß natürlich in der resultierenden statistischen Schwankung mit enthalten sein und diese vergrößern. Da die Temperaturschwankungen im Meßraum sehr gering waren — es wurde 1° Temperaturdifferenz nicht überschritten —, sind weitere Störungen, wie Batterieschwankungen (Temperaturkoeffizient $\pm$ 0,17‰/Grad)[1]) oder der innere Temperatureffekt der Ionisationskammer ($\pm$ 1‰/Grad)[2]) nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Die Kompensationswalze wurde in Teilen von je 15 Windungen (Ablauf in $^1/_2$ Stunden) mit einer Brückenanordnung ausgemessen. Die Abweichungen der Widerstände lagen unter 1‰, so daß hierdurch keine Störungen auftreten können. Dagegen waren die Abweichungen des Synchronmotors nicht außer Acht zu lassen. Die mittlere Schwankung der elektrischen Kompensationsapparatur setzt sich somit zusammen aus:

1. der Schwankung durch Absinken der Kompensationsbatterie $\pm$ 0,25%, bezogen auf $^1/_2$ Stunde,

2. der Schwankung des Motors $\pm$ 1,30%, bezogen auf $^1/_2$ Stunde, das sind zusammen $\pm$ 1,3% (quadratisch addiert).

Aus diesen Ausführungen ist zu ersehen, daß die Bestimmung der wahren statistischen Schwankung bei langdauernden Messsungen sehr schwer möglich ist. Als wahre Schwankung ist hier die Schwankung gemeint, die einzig und allein durch die Ionisationseffekte bedingt ist. Man kann sie leicht durch kurzzeitige Messungen erfassen.

Durch Drehen der Kompensationswalze um 1 Windung ist man in der Lage, immer die gleiche Ladung über das Netz zu influenzieren. Man wartet bei der Messung jedesmal solange, bis der Lichtzeiger eine bestimmte Marke auf der

[1]) K. Streintz, Wied. Ann. **46**, 460, 1892. — [2]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **73**, 668. 1932.

Skale wieder erreicht hat. Der reziproke Wert dieser Meßzeit gibt den Strom an, der durch keine weitere Ursachen gestört sein kann, da es nicht anzunehmen ist, daß innerhalb der wenigen Stunden, die diese Messungen in Anspruch nehmen, Veränderungen an der Apparatur eintreten können. Diese Messungen wurden in bestimmten Zeitabschnitten wiederholt.

Als mittlere Streuung ergab sich $\pm$ 2,4 % für ein Intervall von 3 Minuten, also für eine halbe Stunde $\pm$ 0,76 %. Wie man sieht, setzt sich also bei langdauernden elektrischen Messungen die resultierende Schwankung aus drei einzelnen Schwankungen zusammen:

1. aus der wahren Schwankung, bedingt durch die Ionisationsvorgänge,
2. aus den Störungen durch die Schwankung der Kompensationsapparatur,
3. durch die Abweichung vom mittleren Barometereffekt (Schwankungen zweiter Art), die bei der Korrektion auf gleichen Barometerstand nicht mit erfaßt werden können.

Hieraus läßt sich die Abweichung vom mittleren Barometereffekt berechnen. Es ist

$$S_r^2 = S_k^2 + S_w^2 + S_{BE}^2,$$

dabei bedeuten:

$S_r = \pm$ 1,7 %, die resultierende Schwankung aus den Dauermessungen,

$S_k = \pm$ 1,3 %, die Schwankung der Kompensationsapparatur,

$S_w = \pm$ 0,7 %, die wahre Schwankung, die durch die Ionisationseffekte bedingt ist.

Hieraus ergibt sich für:

$S_{BE} = \pm$ 0,8 %, die Schwankung, die durch die Abweichungen der Strahlungsintensität vom mittleren Barometereffekt hervorgerufen wird.

Auf den großen Unterschied zwischen der wahren Schwankung und der aus langdauernden Messungen resultierenden Schwankung wurde schon früher von Messerschmidt (l. c.) hingewiesen.

## *II. Die radioaktive Kompensationsmethode.*

*1. Apparaturbeschreibung.* Zu den Messungen mit der radioaktiven Kompensation wurden in der Ionisationskammer folgende Veränderungen vorgenommen: An den Auffänger $A_1$ (Fig. 6) wurde ein zweiter kleinerer Auffänger $A_2$ seitlich angebracht. Dieser zweite Auffänger war von einem kleinen Schutznetz $N_2$ von 20 cm³ Inhalt umgeben, das an $-$ 200 Volt Spannung lag, während das große Netz $N_2$ an $+$ 200 Volt lag. Das Netz $N_2$ muß gegenüber dem Meßvolumen $N_1$ möglichst klein gehalten werden, denn einmal erzeugt in ihm die Ultrastrahlung ebenfalls Ionen, zum anderen muß die Zahl der radioaktiven Strahlen groß sein, damit die statistische Schwan-

kung des Kompensationsstromes möglichst klein ist gegenüber der der Ultrastrahlung. Zur Spannungszuführung zum Netz $N_2$ wurde ein zweiter Hartgummiisolator in die Grundplatte eingesetzt. Das Uranpräparat $P$ war auf ein 4 mm starkes Messingblech mit einer Fläche von etwa 2 cm² aufgetragen und auf der Grundplatte befestigt. Zur Absorption der $\alpha$-Strahlen wurde das Präparat mit einer Glimmerfolie von 200 mm Luftäquivalent verschlossen; es strahlte direkt nach oben in das Kompensationsvolumen. Durch eine über dem Strahler angebrachte Metallblende $Bl$ konnte das Präparat abgedeckt werden. Die Drehachse der Blende war durch die Stopfbuchse $S$ nach außen geführt, so daß man leicht den Kompensationsstrom durch Betätigen der Blende verändern konnte. Um das große Meßvolumen für die Ultrastrahlung von den $\beta$-Strahlen frei zu halten, wurde es vom Kompensationsraum durch ein 4 mm starkes Bleiblech getrennt.

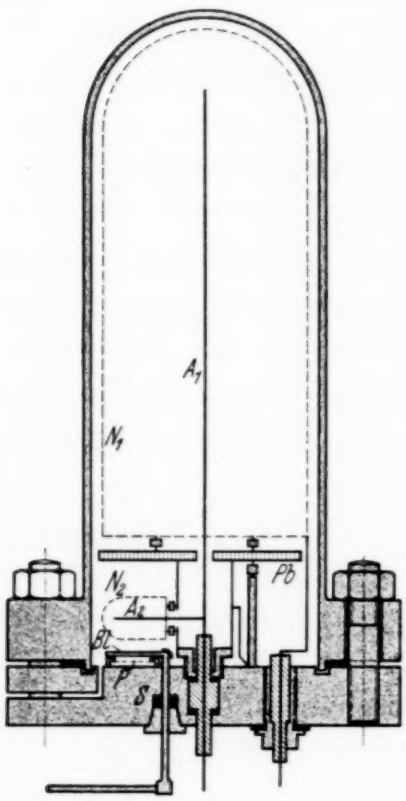



Fig. 6. Innerer Aufbau der Ionisationskammer bei der radioaktiven Kompensation.

Die vom Präparat kommenden $\alpha$-Strahlen haben, wie schon erwähnt, keine Wirkung, da sie in der Folie absorbiert werden. Die $\beta$-Strahlen des $UX_1$ sind energiearm, so daß sie ebenfalls die Folie nicht durchdringen können. Die Strahlen des $UX_2$ besitzen dagegen eine Energie von etwa $10^6$ e-Volt und damit eine Reichweite in Luft von wenigstens 1,5 m bei Normaldruck. Diese Strahlen durchdringen die Folie und das Kompensationsvolumen. Bei der großen Lebensdauer von Uran kommt ein Zerfall des Präparates nicht in Frage. Zur Präparatherstellung wurde eine größere Menge von Urannitrat geglüht, bis es in olivgrünes Uranoxyd übergeführt war. Hiervon wurden 0,2 g auf dem Messinghalter aufgetragen und mit der Glimmerfolie verschlossen, die am Rande mit Picein verkittet wurde. Diese Maßnahme ist erforderlich, damit vom Präparat keine Emanation entweichen und in den Meßraum gelangen kann, falls das Präparat nicht frei von Radium sein sollte.

Zur Kontrolle der Konstanz der Elektrometerempfindlichkeit wurden jeden zweiten Tag Ladungseichungen ausgeführt. Bei der elektrischen Kompensation geschah dies durch Influenzieren einer Ladung mit der Kompensationswalze. Bei der Urankompensation wurde die Spannung des Netzes $N_1$ um etwa $^1/_2$ Volt erhöht. Die zusätzliche Spannung lieferte

ein Normalelement $NE$ (Fig. 7), das für kurze Zeit mit dem Schalter $S_2$ zugeschaltet werden konnte. Die Hochohmwiderstände $R_1$ und $R_2$ von zusammen 0,5 Megohm ließen nur eine geringe Belastung des Normalelementes zu. Der Schalter $S_1$ diente zur Bestimmung des Kompensationsstromes. Liegen beide Netze an gleicher Spannung, so addieren sich die Ströme; liegen sie dagegen an entgegengesetzter Spannung, so subtrahieren sich die Ströme.

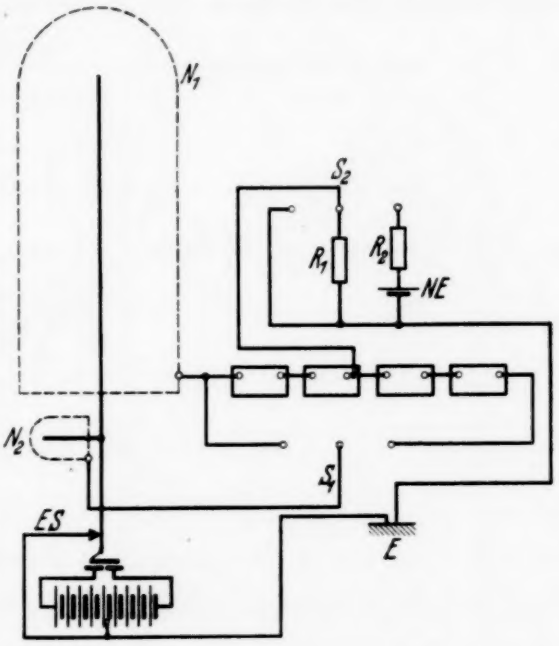



Fig. 7. Schaltschema der Apparatur mit der radioaktiven Kompensation.

*2. Messungen.* Nachdem alle Bedingungen erfüllt waren, die einen einwandfreien Gang der Apparatur gewährleisteten, wurden Messungen vom 21. Februar 1935 bis zum 8. April 1935 durchgeführt. Zur Auswertung kamen etwa 2500 Halbstundenwerte. Die Ionisationskammer war wie bei den ersten Versuchen mit Preßluft von 20 Atmosphären Überdruck gefüllt.

*a) Barometereffekt.* Die Barometerschwankungen waren bei diesen Messungen erheblich größer, sie lagen zwischen 735 bis 780 mm Hg. Fig. 8

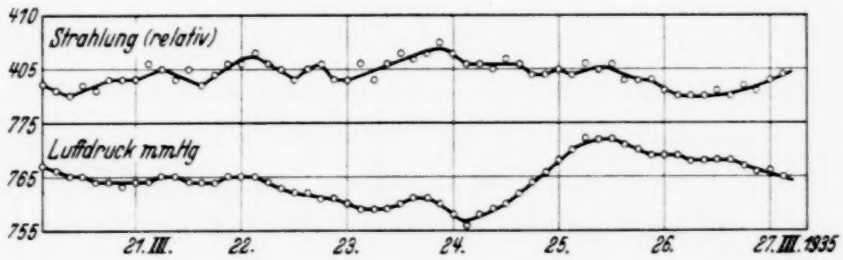



Fig. 8. Einzelmessungen mit radioaktiver Kompensation.

zeigt einen Ausschnitt aus Einzelmessungen, Fig. 9 den Barometereffekt; die mittlere Strahlungsintensität ist wieder gleich 1000 gesetzt. Der Barometereffekt hat eine Größe von $-0{,}53\,\%$/cm Hg, ist also um $-0{,}1\,\%$ größer als bei den Messungen mit elektrischer Kompensation.

*b) Statistische Verteilung.* Auch hier wurden sämtliche Meßwerte nach dem mittleren Barometereffekt auf einen Barometerstand von 762 mm Hg reduziert. In Fig. 11, der statistischen Verteilungskurve, zeigt die Ordinata

die Strahlungsintensität, wobei wieder die mittlere Intensität $I = 100\,\%$ gesetzt ist; aus der Abszisse ist die Anzahl der Einzelwerte aufgetragen. Als mittlere Streubreite wurde $\pm 0{,}9\,\%$ gefunden.

*Als wichtiges Ergebnis ist festzustellen, daß trotz größerer Barometerschwankung eine mittlere Streubreite von nur* $\pm 0{,}9\,\%$ *gegenüber* $\pm 1{,}7\,\%$

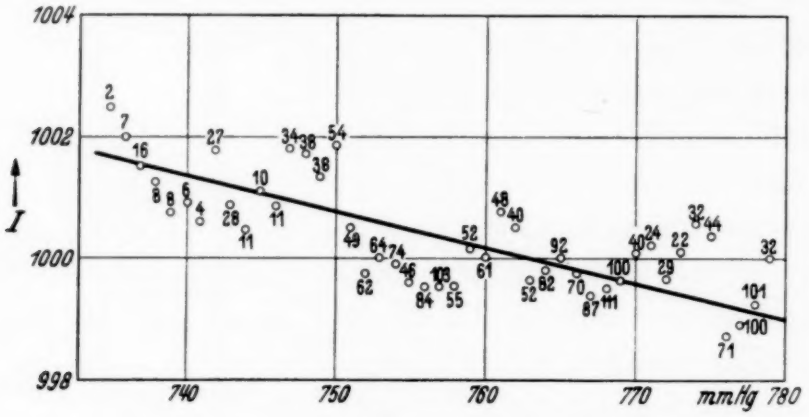



Fig. 9. Barometereffekt bei radioaktiver Kompensation.

*mit der elektrischen Kompensation gefunden wurde, ein Zeichen dafür, daß die radioaktive Kompensation weit störungsfreier arbeitet.*

Die resultierende Streuung bei der Urankompensation setzt sich zusammen aus:

1. der wahren Streuung der Ultrastrahlung,
2. der Streuung der $\beta$-Strahlen der Kompensation,
3. den Abweichungen vom mittleren Barometereffekt.

Die wahre Streuung der Ultrastrahlung ist bei den Versuchen mit der elektrischen Kompensation genau bestimmt worden. Es erfolgte nun

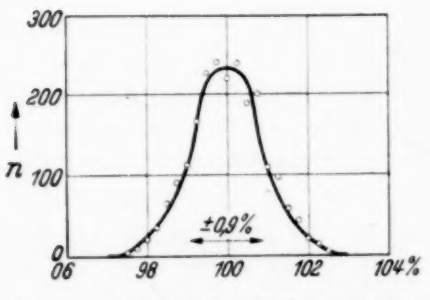



Fig. 10. Statistische Verteilungskurve bei radioaktiver Kompensation.

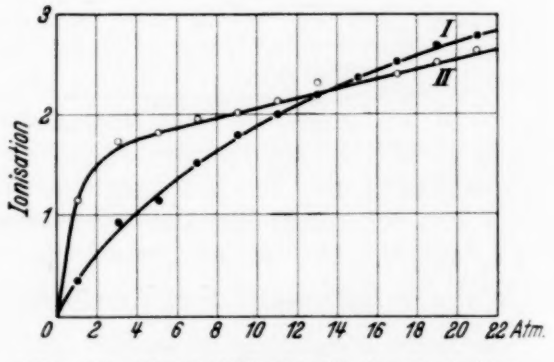



Fig. 11. Druckabhängigkeit der Ionisation durch $\beta$-Strahlen, Kurve I, und durch die Ultrastrahlung, Kurve II.

überschlagsmäßig die Berechnung der statistischen Schwankung der $\beta$-Strahlen. Das Netz des Kompensationsvolumens hat die Form eines langgestreckten Zylinders, in das das Präparat von der Seite her einstrahlt. Da das Präparat eine größere Fläche bedeckt und nicht punktförmig ist,

kann angenommen werden, daß der Zylinder von einen parallelen Strahlenbündel durchsetzt wird. Gehen nun in einer bestimmten Zeit $a$ $\beta$-Strahlen durch 1 cm², so ist die Anzahl der $\beta$-Strahlen $n = a\,2\,rh$ und die Summe aller Strahllängen $V = ar^2\pi h$, die mittlere Bahnlänge $l$ ist also $V/n$.

$$l = \frac{a\,r^2\,\pi\,h}{a\,2\,r\,h} = \frac{r}{2}\,\pi.$$

Die mittlere statistische Schwankung ist

$$S = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\,\Delta^2}{n}},$$

worin $\Delta$ jedes Mal die Abweichung von der mittleren Bahnlänge $l$ bedeutet. Die Summe dieser Differenzen ist nun

$$\sum_{\Delta=0}^{l} \Delta^2 = \int_0^l \Delta^2\,\mathrm{d}\,\Delta = \frac{l^3}{3}.$$

Die mittlere Schwankung, bezogen auf den einzelnen Effekt ist somit

$$S_E = \pm\sqrt{\frac{l^3}{3}} = \pm\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{3}} = \pm\,0{,}52.$$

Dieser Wert gibt also die Größe der Streuung der einzelnen $\beta$-Strahlen im Kompensationsvolumen an. Werden nun in einem bestimmten Zeitintervall $z$ Effekte summiert, dann ist die statistische Streuung der Summe $S_S$ nach den Gesetzen der Fehlerrechnung gegeben als

$$S_S^2 = \frac{S_E^2}{z}.$$

Die Anzahl $z$ läßt sich für das Intervall von einer halben Stunde leicht bestimmen. Die spezifische Ionisation schneller $\beta$-Strahlen beträgt etwa 50 I/cm in Luft von Normaldruck. Die Ionenmenge eines einzelnen $\beta$-Strahls im Kompensationsraum ist also gleich der mittleren Bahnlänge multipliziert mit der spezifischen Ionisation und dem Druckfaktor, der den im folgenden beschriebenen Druckabhängigkeitskurven entnommen ist. Die Zahl der $\beta$-Strahlen innerhalb einer halben Stunde ist also

$$z = \frac{\text{Gesamtladung in } \frac{1}{2} \text{ Std.}}{\text{Einzeleffekt}} = \frac{123\cdot 10^6\ \text{I}}{610\ \text{I}} = 2\cdot 10^5.$$

Hieraus ergibt sich also

$$S_S = \pm\,0{,}12\,\%.$$

*Aus der eben durchgeführten Rechnung geht hervor, daß die Schwankung des Kompensationsstromes mit* $\pm\,0{,}12\,\%$ *viel kleiner ist als die der Ultrastrahlung mit* $\pm\,0{,}7\,\%$ *in der halben Stunde, so daß sie bei quadratischer Addition der einzelnen Schwankungsanteile praktisch überhaupt nicht ins Gewicht fällt.*

Aus diesen Größen läßt sich wieder die mittlere Abweichung vom mittleren Barometereffekt bestimmen. Es ist

$$S_r^2 = S_S^2 + S_w^2 + S_{BE}^2;$$

darin bedeuten:

$S_r = \pm 0{,}9\,\%$, die aus den Dauermessungen resultierende Schwankung,
$S_S = \pm 0{,}12\,\%$, die Schwankung des Kompensationsstromes,
$S_w = \pm 0{,}7\,\%$, die wahre Schwankung der Ultrastrahlung.
Für die Abweichung vom mittleren Barometereffekt ergibt sich:
$S_{BE} = \pm 0{,}55\,\%$.

*3. Druckabhängigkeit der Ionisation.* Zur Vollständigkeit der Untersuchungen mit der Urankompensation wurden noch die Druckabhängigkeitskurven der Ionisation durch die Ultrastrahlung und durch die $\beta$-Strahlen aufgenommen. Das Ergebnis der Messungen zeigt Fig. 11. Die Kurve für die Ultrastrahlung steigt bis zu einem Druck von 3 Atmosphären schnell an. Es ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß bei niedrigen Drucken allgemein die Restionisation der Kammern durch die von den Kammerwandungen kommenden $\alpha$-Strahlen groß ist[1]). Bei einer kleinen Ionisationskammer, wie sie zu diesen Versuchen verwandt wurde, müssen sich die Störungen besonders stark bemerkbar machen. In dem kleinen Netz, dem Kompensationsvolumen herrscht dagegen immer eine größere Ionendichte, so daß die Reststrahlung praktisch nicht zur Wirkung kommt. Bei höheren Drucken verschwindet die Restionisation durch $\alpha$-Strahlen infolge der Verkürzung der Reichweiten und der damit verbundenen Wiedervereinigung vollständig. Außerdem wurde ja in dieser Kammer ein Schutznetz verwandt. Von Wichtigkeit ist, daß die Kurven von 13 Atmosphären an nur noch schwach divergent verlaufen. Bei dem Betriebsdruck von 21 Atmosphären werden störende Einflüsse auf die Ionisationskammer z. B. Temperaturschwankungen sich weitgehend selbst kompensieren.

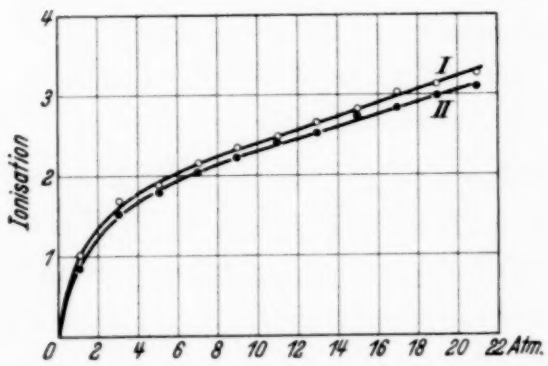



Fig. 12. Einfluß der $\gamma$-Strahlung des Uranpräparates.
Kurve I: Druckabhängigkeit der Ionisation bei abgedecktem Präparat.
Kurve II: Druckabhängigkeit der Ionisation nach Entfernen des Präparates.

Die $\gamma$-Strahlung des Uran mit seinen Folgeprodukten ist sehr klein, solange das Uran frei von Radium ist. Ist es aber nicht der Fall, dann können

[1]) P. Pfundt, ZS. f. Phys. **90**, 440, 1934.

bei der geringen Ionisation durch die Ultrastrahlung schon merkbare zusätzliche Ströme auftreten. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß bei der benutzten Versuchsanordnung durch 0,2 g Uranoxyd eine $\gamma$-Strahlung vorhanden ist, die 30 bis 40 % der Ionisation der Ultrastrahlung (in Meereshöhe) betragen kann, wenn das Uranpräparat mit dem Radium im radioaktiven Gleichgewicht ist. Es ist also darauf zu achten, daß nur Uransalze verwandt werden, die möglichst frei von Radium sind. Bei dieser Apparatur betrug die zusätzliche $\gamma$-Strahlung etwa 5 % der Ultrastrahlung. Die Messungen, die mit der elektrischen Kompensation gemacht wurden, zeigt Fig. 12. In Kurve I war das Uranpräparat mit der Blende vollständig abgedeckt, in Kurve II war es aus der Kammer entfernt.

*Schlußbetrachtung.* Die vergleichenden Messungen der Ultrastrahlung mit einer elektrischen und einer radioaktiven Kompensationsmethode haben also ergeben, daß sich mit der Kompensation durch die $\beta$-Strahlen von Uran leicht eine große Meßgenauigkeit erzielen läßt. Der Aufbau der Apparatur ist äußerst einfach. Neben spannungskonstanten Batterien für die Hilfsspannungen wird nur eine Schaltuhr benötigt, die das Elektrometer in gleichen Zeitabständen erdet. Bei der elektrischen Kompensation ist dagegen noch eine größere Akkumulatorenbatterie für den konstanten Kompensationsstrom und ein synchroner Antrieb für die Kompensationswalze erforderlich. Die hierbei vorgenommene Vereinfachung durch Verwendung eines Synchronmotors zum Walzenantrieb brachte schon eine erhebliche Zunahme der Schwankungen gegenüber der von Hoffmann (l. c.) entwickelten Apparatur, bei der der Walzenablauf durch eine Pendeluhr geregelt wird. Die beschriebene Kompensationsmethode mit Uran erscheint daher für Dauermessungen zur Beobachtung der zeitlichen Schwankungen der Ultrastrahlungsintensität besonders geeignet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hoffmann spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die stete Förderung und das große Interesse, die er mir bei der Durchführung der Arbeit zuteil werden ließ. Desgleichen danke ich Herrn Professor Dr. R. Scholder für Ratschläge bei der Herstellung des Uranpräparats. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Messerschmidt, der mir mit wertvollen Anregungen und Hinweisen bei den Versuchen und deren Auswertung zur Seite stand. Die Beschaffung des Registrierpapiers erfolgte aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft, wofür ebenfalls bestens gedankt sei.

*Halle* (Saale), Institut für Experimentalphysik.

(Mitteilung aus dem geophysikalischen Institut, Bergen.)

# Über das Streuspektrum von $CD_2Br_2$.

Von **B. Trumpy** in Bergen (Norwegen).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. März 1936.)

Es werden die Raman-Frequenzen von $CD_2Br_2$ gegeben. Die Verschiebung der $CH_2$-Frequenzen beim Übergang zu $CD_2$ wird vorläufig kurz diskutiert.

*1. Einleitung.* In früheren Arbeiten[1]) haben wir über Messungen von Raman-Frequenzen einiger Deuteriumverbindungen berichtet und werden jetzt die Reihe ausgewählter Moleküle mit $CD_2Br_2$ fortsetzen. Es war die Absicht, auch das mit $CD_2Br_2$ verwandte Molekül $CD_2Cl_2$ zu untersuchen. Leider ist es uns aber noch nicht gelungen, eine hinreichende Menge von $CD_2Cl_2$ herzustellen. Wir hoffen, in kurzer Zeit auf diese Sache zurückkommen zu können.

*2. Experimentelles.* $CD_2Br_2$ wurde mit Hilfe von schwerem Wasser — das von Norsk Hydro-Elektrisk Kvelstoff A/S geliefert war — hergestellt. Zuerst wurde Tetrabromkohlenstoff aus Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumbromid in gewöhnlicher Weise präpariert. Das Tetrabromid wurde danach durch eine Natriumarsenitlösung zu Methylenbromid reduziert. Die Arsenitlösung wurde aus einer Mischung von $Na_2O_2$ und $D_2O$ in der Weise hergestellt, daß die Mischung ausgekocht wurde und dadurch schwere Natronlauge, NaOD, lieferte. Dann wurde Arsenik gelöst, 100 g $Na_2O_2$ wurde in 70 g Wasser gelöst und dazu 63,5 g Arsenik gesetzt. Danach wurde die berechnete Menge $CBr_4$ zugesetzt. Es wurde vorsichtig mit Reflux gekocht, bis die Temperatur des Dampfes bis $81^0$ herabsank; dann wurde gekühlt und später destilliert.

Das Bromid wurde auspipettiert und durch Chlorkalcium in einen Fraktionierkolben gebracht. Zuletzt wurde das $CD_2Br_2$ durch Fraktionieren gut gereinigt, Kochpunkt $99^0$.

Bei der Herstellung von $CD_2Br_2$ hat uns Ingenieur H. Weedon wertvoll geholfen, wofür wir herzlich danken möchten.

*3. Resultate.* Wegen der recht kleinen Bromidmenge, die zur Verfügung stand, und des Umstandes, daß das Bromid während der starken Belichtung sich unter Freigabe von Brom gelb färbte, ist das gemessene Spektrum nicht vollständig. In Tabelle 1 geben wir die gemessenen Frequenzen mit den abgeschätzten Intensitäten wieder. In derselben Tabelle geben

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **98**, 672, 1936; Nature **135**, 764, 1935.

wir auch zum Vergleich die früher von Dadieu und Kohlrausch[1]) gemessenen Raman-Frequenzen von $CH_2Br_2$. In Fig. 1 sind die Frequenzen graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

| $\Delta\nu$ cm$^{-1}$: $CD_2Br_2$ | $\Delta\nu$ cm$^{-1}$: $CH_2Br_2$ | Isotopenverschiebung |
|---|---|---|
| 175 (5) | 173 (8) | — |
| 548 (6) | 576 (10) | 28 |
| 609 (2b) | 637 (4b) | 28 |
| 1023 (1) | 1390 (3) | 367 |
| 2195 (2) | 2988 (4b) | 793 |
| 2235 ($1^1/_2$) | 3054 (2) | 819 |

Die Frequenzwerte der Tabelle 1 sind Mittel aus zwei Aufnahmen, und die Frequenzen 175, 548, 609, 1023 und 2195 sind auf jeder Platte in

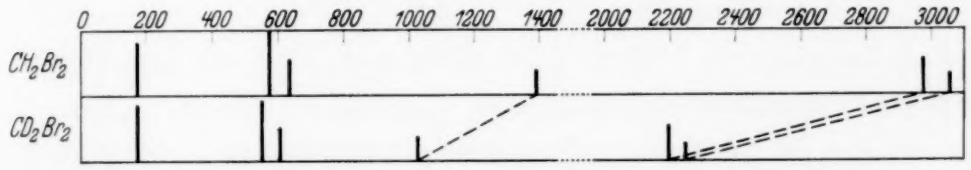



Fig. 1. Raman-Frequenzen der $CH_2Br_2$- und $CD_2Br_2$-Moleküle.

drei bis vier Erregungsmöglichkeiten vorhanden. Die Frequenz um 2235 cm$^{-1}$ ist sehr schwach und wurde nur von den starken Quecksilberlinien 4047 und 3650 Å sichtbar erregt. Der Frequenzwert ist wegen der geringen Intensität nur auf $\pm$ 10 cm$^{-1}$ genau.

*4. Diskussion.* Die Isotopenverschiebungen der Frequenzen beim Übergang von der Wasserstoff- zur Deuteriumverbindung sind, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, gut bemerkbar. Sie sind für die höheren Wasserstoffrequenzen 1390, 2988 und 3054 besonders stark.

Die Bjerrumsche[2]) Theorie des symmetrischen Dreimassenmodells $XY_2$ wurde früher von Kohlrausch[3]) angewandt, um die drei hohen $CH_2$-Frequenzen einzuordnen. Die drei Frequenzen sind in dieser Theorie durch die folgenden Formeln gegeben:

$$n_1^2 = \frac{f}{m}\left[p + (1-p)\cos^2\frac{\alpha}{2}\right],$$

$$n_2^2 = \frac{f}{m}\left[1 - (1-p)\cos^2\frac{\alpha}{2}\right],$$

$$n_3^2 = \frac{d}{m}\left[p + (1-p)\cos^2\frac{\alpha}{2}\right],$$

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **139** [2a], 717, 1930. — [2]) N. Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737, 1914. — [3]) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt S. 185, 1931.

worin $p = \dfrac{M + 2m}{M}$ ist, $d$ ist die Valenzwinkelspannung und $f$ die Federspannung zwischen C und H. Mit $\alpha = 113^0$ bekommt Kohlrausch $\omega_1 = 2945, \omega_2 = 2854$ und $\omega_3 = 1440$ mit $f = 4{,}55 \cdot 10^5$ und $d = 1{,}07 \cdot 10^5$.

Es hat ein gewisses Interesse, auch in Verbindung mit früheren Polarisationsmessungen der Raman-Frequenzen von $CH_2Cl_2$ und $CH_2Br_2$[1]), dieselbe Theorie für die Deuteriumverbindung anzuwenden. Wir werden dann nur das Verhältnis der Deuterium- zu den Wasserstofffrequenzen $\omega^D/\omega^H$ bestimmen unter der einzigen Annahme, daß $f$ und $d$ beim Übergang von der Wasserstoff- zur Deuteriumverbindung unverändert bleiben, während $\alpha$ einen Wert um $113^0$ hat.

Wir finden dann:

$$\frac{\omega_1^D}{\omega_1^H} = \frac{\omega_3^D}{\omega_3^H} = 0{,}742, \quad \frac{\omega_2^D}{\omega_2^H} = 0{,}723.$$

Mit den bekannten $\omega^H$-Werten 3054, 2988 und 1390 erhalten wir dann für die $CD_2$-Frequenzen:

$$\omega_1^D = 2270, \quad \omega_2^D = 2160, \quad \omega_3^D = 1030$$

gegen die beobachteten Werte 2235, 2195 und 1023. Die Übereinstimmung ist also recht gut.

Wir hoffen — in Verbindung mit neuen Versuchsergebnissen — die in dieser Arbeit gegebenen Resultate weiter diskutieren zu können.

Bergens Museums Forskningsfond hat diese Arbeit mit Geldmitteln unterstützt, wofür wir herzlich danken möchten.

*Bergen*, Institut für Geophysik, März 1936.

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **88**, 226, 1934; **90**, 133, 1934.

# Über eine Methode zur mechanischen Vergrößerung von kleinen Bewegungen.

## Anwendung auf Niederfrequenzoszillographen.

Von **Z. Bay** in Szeged (Ungarn).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1936.)

Es wird eine besonders konstruierte, ebene Gelenkkette beschrieben, ihre Kinetik und eine angenäherte dynamische Theorie gegeben. Es zeigt sich, daß die Kette bei geeigneter Dimensionierung eine beträchtliche Vergrößerung neben formgetreuer Abbildung gibt. Eine Anwendung auf Niederfrequenzoszillographen wird beschrieben und experimentell verwirklicht.

Die mechanische Vergrößerung von kleinen Bewegungen geschieht im allgemeinen durch Anwendung von Hebelvorrichtungen. Da die Vergrößerung bei einem Hebel dem Verhältnis der Hebelarme gleich ist, muß bei erzielter hoher Vergrößerung entweder dies Verhältnis hoch gewählt oder es muß ein System aus mehreren Hebeln verwendet werden. Beide Fälle bereiten Schwierigkeiten, wenn es sich um die Vergrößerung von rasch ablaufenden Bewegungen kleiner Energie handelt, da einerseits die genügend festen Hebelarme meist ein zu großes Trägheitsmoment haben, andererseits können die ungewollten Verschiebungen der Hebelachsen zu Verzerrungen in der Abbildung führen.

Vorliegende Arbeit will ein anderes Prinzip für Vergrößerungseinrichtungen angeben, bei dessen Ausführung keine seitlich beanspruchten Hebelarme vorhanden sind und die Drehachsen leicht durch die Anwendung von kleinen elastischen Deformationen der Systemteile vermieden werden können.

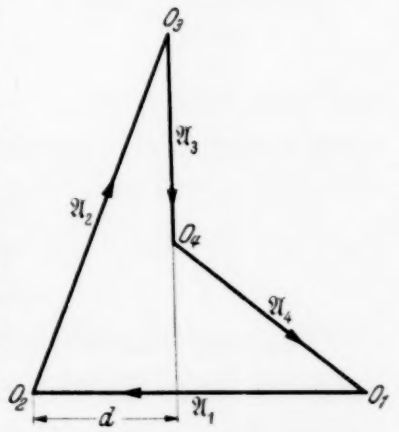



Fig. 1.

Dies Prinzip besteht darin, daß die Vergrößerungseinrichtung als ein ebenes Gelenkviereck ausgeführt wird, dessen eines Glied die zu vergrößernden Bewegungen ausführt. Im allgemeinen kann man letztere immer als Drehungen um eine raumfeste Achse auffassen. Der Fall, wo kleine lineare Verrückungen zu vergrößern sind, läßt sich leicht aus dieser allgemeineren Behandlung ableiten.

Die Gelenkkette soll durch die vier Vektoren $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3, \mathfrak{a}_4$ dargestellt werden, wie Fig. 1 zeigt[1]). Der Ausgangspunkt von $\mathfrak{a}_1$, $O_1$ und der Endpunkt von $\mathfrak{a}_3$, $O_4$ sollen feste Punkte in der Ebene der Kette sein, $O_i$ der Gelenkmittelpunkt des $i$-ten Gelenkkörpers $A_i$. Es besteht die Gleichung

$$\sum_1^4 \mathfrak{a}_i = 0 \tag{1}$$

und es folgt durch Differentiation, da $\mathfrak{a}_4$ einen konstanten, raumfesten Vektor darstellt:

$$\sum_1^3 \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_i}{\mathrm{d}\,t} = 0 \tag{2}$$

und weil $\mathfrak{a}_i$ ein Vektor von der konstanten Länge $\mathfrak{a}_i$ ist,

$$\mathfrak{a}_i \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_i}{\mathrm{d}\,t} = 0. \tag{3}$$

Auf Grund von (2) und (3) lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$\mathfrak{a}_1\left(\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_2}{\mathrm{d}\,t} + \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_3}{\mathrm{d}\,t}\right) = 0, \quad \mathfrak{a}_1 \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_2}{\mathrm{d}\,t} = -\,\mathfrak{a}_1 \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_3}{\mathrm{d}\,t}, \tag{4}$$

und ebenfalls noch zwei weitere, die durch zyklische Vertauschung der Indizes 1, 2, 3 entstehen.

Der Vektor $\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_i/\mathrm{d}\,t$ steht auf Grund von (3) senkrecht zu $\mathfrak{a}_i$, er läßt sich also ausdrücken:

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_i}{\mathrm{d}\,t} = [\mathfrak{w}_i\,\mathfrak{a}_i], \tag{5}$$

wo aus der Form der Gleichung folgt, daß $\mathfrak{w}_i$ den $i$-ten Drehvektor darstellt.

Substituiert man (5) in die Gleichungen (4), so ergibt sich:

$$\mathfrak{a}_1\,[\mathfrak{w}_2\,\mathfrak{a}_2] = -\,\mathfrak{a}_1\,[\mathfrak{w}_3\,\mathfrak{a}_3] \tag{6}$$

und noch zwei weitere Gleichungen durch zyklische Vertauschung. Durch Umformung der Vektorprodukte bekommt man:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{w}_2\,[\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_1] &= \mathfrak{w}_3\,[\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_3], \\ \mathfrak{w}_3\,[\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_2] &= \mathfrak{w}_1\,[\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_1], \\ \mathfrak{w}_1\,[\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_3] &= \mathfrak{w}_2\,[\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_2]. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die zwei letzten Gleichungen von (7) geben die gesuchten Zusammenhänge zwischen $\mathfrak{w}_2$ und $\mathfrak{w}_1$ und zwischen $\mathfrak{w}_3$ und $\mathfrak{w}_1$ liefern also die Abbildung der Drehung von $A_1$ auf die Gelenkkörper $A_2$ und $A_3$.

Da die Vektorprodukte und die $\mathfrak{w}$ alle senkrecht auf der Ebene der Kette stehen, also parallel zueinander sind, kann man für die erhaltenen Gleichungen schreiben:

$$w_2 = \frac{a_1 \sin(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1)}{a_2 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)} \cdot w_1, \tag{8}$$

---

[1]) In den Figuren sind die Vektoren irrtümlicherweise mit großen gotischen $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \ldots$ verzeichnet, wofür im Text $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \ldots$ stehen.

und

$$w_3 = \frac{a_1 \sin(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2)}{a_3 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)} \cdot w_1, \tag{9}$$

wo $w_i$ den Betrag von $\mathfrak{w}_i$ bezeichnet.

Die Bewegung von $\mathfrak{a}_2$ läßt sich auffassen, wie eine Drehung um den Schnittpunkt von $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{a}_3$, dementsprechend ergibt Formel (8)

$$w_2 = \frac{a_1}{d} w_1,$$

wo $d$ die Entfernung des Schnittpunktes von $O_2$ bedeutet[1]).

Die allgemeingültigen Formeln (8) und (9) seien in zwei speziellen Fällen betrachtet.

I. Die Anordnung der Gelenkkörper sei wie in Fig. 2. Es sind angenähert:

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2) &\sim \frac{\pi}{2} \\ (\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3) &\sim \pi \\ (\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1) &\sim \frac{\pi}{2} \\ a_2 &\sim a_3 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

$$\frac{a_2 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}{\sin(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1)} = d \sim \frac{a_3 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}{\sin(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2)} \tag{10a}$$

und

$$w_2 = \frac{a_1}{d} w_1 \sim w_3. \tag{11}$$

Die Drehungen von $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ sind also von gleicher Richtung, wie die von $\mathfrak{a}_1$ und entsprechen einer Übersetzung der Drehung in dem Verhältnis:

$$N = \frac{a_1}{d}. \tag{12}$$

$N$ bleibt während der Bewegung in einem großen Azimutintervalle konstant, da die in den Nennern von (10a) vorkommenden Sinusfunktionen in der Nähe von $\pi/2$ langsam veränderlich sind, und in den Zählern bleibt der Winkel $(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)$ ebenfalls in einem großen Intervalle annähernd konstant, weil die Drehungen von $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ von der gleichen Richtung und Größenordnung sind.

Danach kann die Übersetzung der Drehung in weitem Umfange als linear betrachtet werden.

---

[1]) Vgl. H. Alt, Handb. d. Phys., Bd. V, Kap. 5, S. 216, 1927.

Schreibt man die Gleichungen (8) und (9) in Differentialform und setzt man nach (10)

$$\sin(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2) \sim \sin(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1) = 1,$$

dann ergeben sich die angenäherten Ausdrücke

$$\mathrm{d}\,\vartheta_2 = \frac{a_1}{a_2 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)} \cdot \mathrm{d}\,\vartheta_1$$

und

$$\mathrm{d}\,\vartheta_3 = \frac{a_1}{a_3 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)} \cdot \mathrm{d}\,\vartheta_1,$$

wo $\vartheta_i$ das Azimut von $\mathfrak{a}_i$ in einem unbewegten Koordinatensystem bezeichnet. Hier bedeutet $a_3\,\mathrm{d}\,\vartheta_3$ die elementare Verrückung von $O_3$, während $a_1\,\mathrm{d}\,\vartheta_1$ die Verrückung von $O_2$ angibt. Das Verhältnis von beiden:

$$\frac{a_3\,\mathrm{d}\,\vartheta_3}{a_1\,\mathrm{d}\,\vartheta_1} = \frac{1}{\sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)},$$

zeigt die Möglichkeit der Vergrößerung von linearen Verrückungen durch das System und entspricht der Vergrößerung eines Hebels vom Armverhältnis

$$N' = \frac{1}{\sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}. \tag{13}$$

Die Vergrößerungen $N$ und $N'$ können nach (12) und (13) sehr groß gewählt werden, wenn $\sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)$ sehr klein angenommen wird. Dies hat

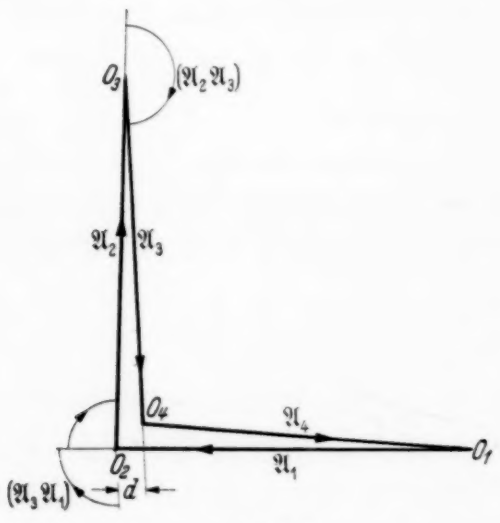



Fig. 2.

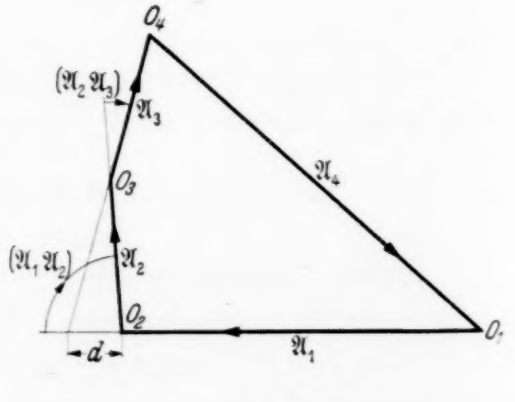



Fig. 3.

praktisch keine Hindernisse, wie leicht einzusehen und wie weiter unten durch ein Beispiel hierfür gezeigt wird. Dabei hat das System nicht die Nachteile der kleinen Arme und bei der Verwirklichung können die Gelenkkörper — da keiner seitlichen Beanspruchung ausgesetzt — von kleiner Masse gewählt werden.

II. Die Anordnung sei wie in Fig. 3. Es sind angenähert

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2) &\sim \frac{\pi}{2}, \\ (\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)&\text{ sehr klein}, \\ (\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1) &\sim \frac{3\,\pi}{2}, \\ a_2 &\sim a_3. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

$$-\frac{a_2 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}{\sin(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1)} = d \sim \frac{a_3 \sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}{\sin(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2)} \tag{14a}$$

und

$$w_2 = -\frac{a_1}{d}\,w_1, \quad w_3 = +\frac{a_1}{d}\,w_1. \tag{15}$$

Die Drehung von $\mathfrak{a}_2$ ist also von entgegengesetzter Richtung, die von $\mathfrak{a}_3$ von gleicher Richtung wie die Drehung von $\mathfrak{a}_1$. Beide sind von angenähert gleichem Betrage und entsprechen einer Übersetzung von:

$$N = \frac{a_1}{d}. \tag{16}$$

Im Gegensatz zum Falle I bleibt hier $N$ in einem kleineren Azimutintervall konstant, da der in den Zählern von (14a) vorkommende Winkel $(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)$ sich mit der Bewegung des Systems ändert. Trotzdem stellt das System immer noch eine gute Vergrößerungseinrichtung dar, bei der $N$ durch die Annahme eines kleinen Wertes für $\sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)$ groß gewählt werden kann. Entsprechend der Formel (13) wird die lineare Vergrößerung hier ebenfalls durch

$$N' = \frac{1}{\sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)} \tag{17}$$

ausgedrückt.

*Die Dynamik des Systems* läßt sich leicht durch die Lagrangesche Methode angeben. Bedeutet

$\mathfrak{v}_i$ den Geschwindigkeitsvektor von $O_i$,

$\mathfrak{p}_i$ den Impuls von $A_i$,

$\mathfrak{N}_i$ den Drehimpuls von $A_i$ (bezogen auf $O_i$),

$\mathfrak{r}_i$ den Fahrstrahl des Massenmittelpunktes von $A_i$, aus $O_i$ gerechnet,

$E_i$ den auf $O_i$ bezogenen Trägheitstensor von $A_i$,

dann sind die Ausdrücke von $p_i$ und $N_i$

$$\left.\begin{aligned} p_i &= m_i\,\{\mathfrak{v}_i + [\mathfrak{w}_i\,\mathfrak{r}_i]\}, \\ N_i &= m_i\,[\mathfrak{r}_i\,\mathfrak{v}_i] + E_i\,\mathfrak{w}_i. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die doppelte Bewegungsenergie berechnet sich:

$$2\,L = \sum_1^3 (\mathfrak{v}_i\,p_i + \mathfrak{w}_i\,N_i). \tag{19}$$

Substituiert man die Gleichungen (18) in (19) und beachtet man, daß:

$$\mathfrak{v}_1 = 0, \quad \mathfrak{v}_2 = \frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{a}_1}{\mathrm{d}\,t} = [\mathfrak{w}_1\,\mathfrak{a}_1],$$

und — wenn man noch bei $A_3$ als Bezugspunkt $O_4$ wählt — $\mathfrak{v}_4 = 0$, so bekommt man

$$2\,L = \sum_1^3 \mathfrak{w}_i\,(E_i\,\mathfrak{w}_i) + m_2\,[\mathfrak{w}_1\,\mathfrak{a}_1]^2 + m_2\,[\mathfrak{w}_1\,\mathfrak{a}_1]\,[\mathfrak{w}_2\,\mathfrak{r}_2] + m_2\,\big[\mathfrak{r}_2\,[\mathfrak{w}_1\,\mathfrak{a}_1]\big]\,\mathfrak{w}_2.$$

Die beiden letzten Glieder lassen sich nach Umformung zusammenfassen:

$$2\,L = \sum_1^3 \mathfrak{w}_i\,(E_i\,\mathfrak{w}_i) + m_2\,[\mathfrak{w}_1\,\mathfrak{a}_1]^2 + 2\,m_2\,[\mathfrak{w}_1\,\mathfrak{a}_1]\,[\mathfrak{w}_2\,\mathfrak{r}_2]. \qquad (20)$$

Die in (20) vorkommenden Vektoren stehen alle parallel oder senkrecht zur Ebene der Kette, und wenn alle Glieder der Kette homogene Stäbe sind, deren Achsen parallel der Ebene der Kette liegen, so stellen die durch $O_i$ gehenden senkrechten Geraden Hauptträgheitsachsen dar. Sind die Trägheitsmomente um diese Achsen $K_i$, so ist

$$E_i\,\mathfrak{w}_i = K_i'\,\mathfrak{w}_i = \left[K_i + \left(\frac{a_i}{2}\right)^2 m_i\right]\mathfrak{w}_i,$$

wo $K_i$ das Hauptträgheitsmoment in bezug auf den Schwerpunkt bedeutet. Setzt man die Werte der Vektorprodukte ein, so bekommt man

$$2\,L = \sum_1^3 \left[K_i + \left(\frac{a_i}{2}\right)^2 m_i\right] w_i^2 + m_2\,a_1^2\,w_1^2 + m_2\,a_1\,a_2\cos(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2)\,w_1\,w_2, \qquad (21)$$

wo im letzten Gliede das Vorzeichen positiv ist, wenn $\mathfrak{w}_1$ und $\mathfrak{w}_2$ parallele, negativ, wenn sie antiparallele Vektoren sind.

Gleichung (21) läßt sich einfacher schreiben, wenn man die aus der Kinetik der Kette gewonnenen Resultate benutzt, wonach sich die Kette als ein System von *einem* Freiheitsgrade herausstellt. Substituiert man für $w_2$ und $w_3$ die Ausdrücke (8) und (9), so ergibt sich

$$2\,L = w_1^2\left\{K_1' + N_2^2\left[m_2\left(\frac{a_2}{2}\right)^2 + K_2\right] + N_3^2\left[m_3\left(\frac{a_3}{2}\right)^2 + K_3\right] + m_2\,a_1^2 + N_2\,a_1\,a_2\cos(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2)\right\}, \qquad (22)$$

wo $N_2$ und $N_3$ als Abkürzungen für

$$N_2 = \frac{a_1\sin(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_1)}{a_2\sin(\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{a}_2)}, \quad N_3 = \frac{a_1\sin(\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2)}{a_3\sin(\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{a}_3)}$$

geschrieben wurden.

Nunmehr läßt sich die Bewegungsgleichung des Systems im reibungslosen Falle aufstellen:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial w_1} - \frac{\partial L}{\partial \vartheta_1} = Q, \tag{23}$$

wo $\vartheta_1$ den Winkelazimut von $A_1$ bedeutet und $Q$ die zu $\vartheta_1$ gehörige Lagrangesche Kraft angibt.

Die Winkelvariable $\vartheta_1$ kommt im Ausdruck der Bewegungsenergie explizit vor, da $N_2$ und $N_3$ im allgemeinen von $\vartheta_1$ abhängig sind. Jedoch vereinfacht sich Gleichung (23) in den von uns unter I und II betrachteten Fällen, wo näherungsweise

$$N_2 = N_3 = N \tag{24}$$

angenommen werden konnte.

Betrachten wir die folgenden zwei Fälle:

a) Nimmt man an, daß äußere Drehmomente nur auf $A_1$ wirken, so nimmt die Gleichung (23) die einfache Form

$$K_r\, \ddot{\vartheta}_1 = M$$

an, wo $M$ das Drehmoment der äußeren Kräfte bedeutet und

$$K_r = K_1' + N^2\left[m^2\left(\frac{a_2}{2}\right)^2 + K_2 + m_3\left(\frac{a_3}{2}\right)^2 + K_3\right] + m_1 a_1^2 + m_2 N a_1 a_2 \cos(\mathfrak{a}_1\, \mathfrak{a}_2) \tag{25}$$

das „reduzierte" Trägheitsmoment des Systems ist.

In den für uns in Frage kommenden Fällen (Vergrößerung von kleinen Bewegungen) können die Massen von $A_2$ und $A_3$ im Vergleich zu $A_1$ sehr klein gewählt werden, da keine seitliche Beanspruchung von $A_2$ und $A_3$ vorhanden ist. Aus diesem Grunde und weil $N$ zielgemäß groß gewählt wird, können die zwei letzten Glieder in (25) vernachlässigt werden. Dadurch bekommt man die für die Zwecke dieser Arbeit brauchbare Formel

$$K_r = K_1' + N^2\left[m_2\left(\frac{a_2}{2}\right)^2 + K_2 + m_3\left(\frac{a_3}{2}\right)^2 + K_3\right], \tag{26}$$

wo noch zu beachten ist, daß infolge der Kleinheit von $m_2$ und $m_3$, $K_2$ und $K_3$ das zweite Glied immer noch im allgemeinen klein gegen $K_1'$ ist (z. B. bei Seismographen).

b) Einen wichtigeren Spezialfall stellt die Ausführung ohne Gelenkachsen dar, da die großen Massen der Gelenke und die kleinen ungewollten Verschiebungen der Gelenkachsen die Abbildung verzerren.

Zur Vermeidung der Gelenkachsen kann das System so konstruiert werden, daß die Bewegung der Kette durch kleine elastische Deformationen der Systemteile selbst ermöglicht wird. Die Kinematik des Systems bleibt

dabei unverändert, bei der dynamischen Behandlung müssen jedoch die bei den Deformationen entstandenen Drehmomente berücksichtigt werden.

Die Potentialfunktion ist bei kleinen Deformationen:

$$2\,V = \sum_{1}^{4} c_{i,i-1}\,(\psi_i - \psi_{i-1})^2, \tag{27}$$

wo für $i = 1$, $i - 1 = 4$ stehen soll. $\psi_i$ bedeutet die Drehung von $A_i$ von der Gleichgewichtslage gerechnet.

Im Falle I nimmt (27), da $\psi_2 - \psi_1 \sim \psi_2$, $\psi_2 - \psi_3 = 0$, folgende Form an:

$$2\,V = c_{14}\,\psi_1^2 + c_{21}\,\psi_2^2 + c_{43}\,\psi_3^2$$

und nach (11) und (15)

$$2\,V = \psi_1^2\,[c_{14} + N^2\,(c_{21} + c_{43})]. \tag{28}$$

Die Bewegungsgleichung lautet also bei fehlenden äußeren Kräften

$$\ddot{\psi}_1 + \frac{c_{14} + N^2\,(c_{21} + c_{43})}{K_r}\,\psi_1 = 0, \tag{29}$$

wonach das System ein einfaches Schwingungssystem darstellt, jedoch mit geänderter Eigenfrequenz. Die Vergrößerungseinrichtung kann die Eigenfrequenz von $A_1$ (gerechnet aus $K_1'$ und $c_{14}$) je nach der Dimensionierung vergrößern oder verkleinern.

Im Falle II wird aus (27), da $\psi_2 - \psi_1 \sim \psi_2$, $\psi_3 - \psi_2 = 2\,N\,\psi_1$,

$$\begin{aligned} 2\,V &= c_{14}\,\psi_1^2 + c_{21}\,\psi_2^2 + c_{32}\,4\,N^2\,\psi_1^2 + c_{43}\,\psi_3^2 \\ &= \psi_1^2\,[c_{14} + N^2\,(c_{21} + 4\,c_{32} + c_{43})] \end{aligned}$$

die Bewegungsgleichung:

$$\ddot{\psi}_1 + \frac{c_{14} + N^2\,(c_{21} + 4\,c_{32} + c_{43})}{K_r}\,\psi_1 = 0. \tag{30}$$

Die von der Vergrößerungseinrichtung hervorgerufene Richtkraft ist hier wegen $4\,c_{32}$ größer.

*Anwendung auf Niederfrequenzoszillographen.* Die oben angegebene Vergrößerungseinrichtung wurde zur Konstruktion von Niederfrequenzoszillographen benutzt und wie folgt experimentell untersucht. Die Untersuchung zeigte eine gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Die Niedefrequenzoszillographen wurden als elektromagnetische Dreheisen-Oszillographen gebaut, deren beweglicher Eisenstab ($A_1$) mit der hier behandelten Vergrößerungseinrichtung ($A_2$ und $A_3$) versehen war. Zur einfachen Ausführung sind handliche elektromagnetische (zwei oder-vierpolige) Lautsprechereinrichtungen geeignet. Die Vergrößerungseinrichtung wurde immer nach Punkt b) (S. 259) ausgeführt. Die Form wurde entweder nach I oder nach II (S. 255 u. 257) gewählt. Die Kettenglieder $A_2$

und $A_3$ wurden aus dünnem Metallblech verfertigt (z. B. Messingblech von 0,1 mm Dicke, Länge der Kettenglieder 10 bis 15 mm, Breite 1,5 bis 2,0 mm). Zur Registrierung der Drehungen wurde ein kleiner Spiegel bei $O_3$ auf $A_2$ angesetzt.

Fig. 4 zeigt die Untersuchung der Gleichstromempfindlichkeit eines Oszillographen. Die Angaben beziehen sich auf Spiegelregistrierung mit einem Lichtweg von 1 m.

Der Vergrößerungsfaktor wurde dadurch ermittelt, daß die Drehung von $A_1$ mit Hilfe eines aufgesetzten Spiegels direkt gemessen wurde. Hierdurch ergibt sich bei demselben Oszillographen, worauf sich Fig. 4 bezieht, ein Vergrößerungsfaktor von 32.

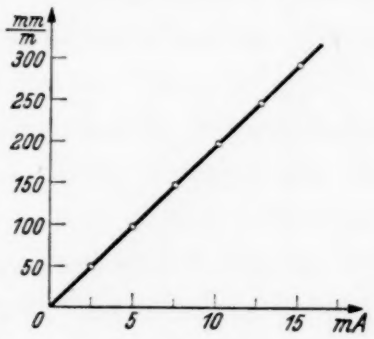


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt eine sehr gute Linearität des Ausschlages in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Zur Untersuchung der Frequenzabhängigkeit wurde eine Lichtsirene[1]) gebaut, mit Hilfe deren Wechselspannungen von veränderlicher Frequenz und gleicher Amplitude hergestellt wurden. Als Photozelle wurde eine Nava, lichtelektrische Vakuumzelle der Tungsram-Gesellschaft, verwendet, die Belichtung erfolgte durch einen sinusförmigen (in Polarkoordinaten gerechnet) Ausschnitt, vor dem sich das mit radialen Ausschnitten versehene Rad der Lichtsirene bewegte.

Die Spannungsschwankungen, die längs eines Widerstandes im Kreise der lichtelektrischen Zelle entstanden, wurden mittels eines Dreiröhrenverstärkers von Widerstandskondensatorenkopplung mit sehr großer Zeitkonstante verstärkt. Im Anodenkreis der letzten Stufe wurde der Oszillograph angebracht. Da die Frequenzabhängigkeit des Verstärkers zunächst unbekannt war, wurde die Wechselstromamplitude im letzten Anodenkreis mittels eines Röhrenvoltmeters ständig gemessen und die Schwingungsampltituden des Oszillographen immer auf die gleiche effektive Stromintensität umgerechnet.

Fig. 5 zeigt die Ergebnisse bei drei Exemplaren von verschiedener Ausführung. Als Einheit der Ordinate wurde die Gleichstromempfindlichkeit (Frequenz von 0 $sec^{-1}$) genommen. Die Kurven I bis III geben zugleich

[1]) W. Schäffer u. G. Lubszynski, Elektr. Nachr.-Techn. **8**, 213, 1931; F. Schröter, Handb. d. Bildtelegr. u. d. Fernsehens, S. 186, 299. Berlin Jul. Springer, 1932.

über die Dämpfung Auskunft. Kurve I zeigt das Verhalten einer Vergrößerungseinrichtung mit längeren Kettengliedern. Die Kurve hat zwei Maxima bei ungefähr 400 und 740 $sec^{-1}$. Das Maximum bei 400 $sec^{-1}$ stammt wegen der ungenügenden Dämpfung von der Vergrößerungseinrichtung selbst. Kurve II zeigt eine Vergrößerungseinrichtung mit

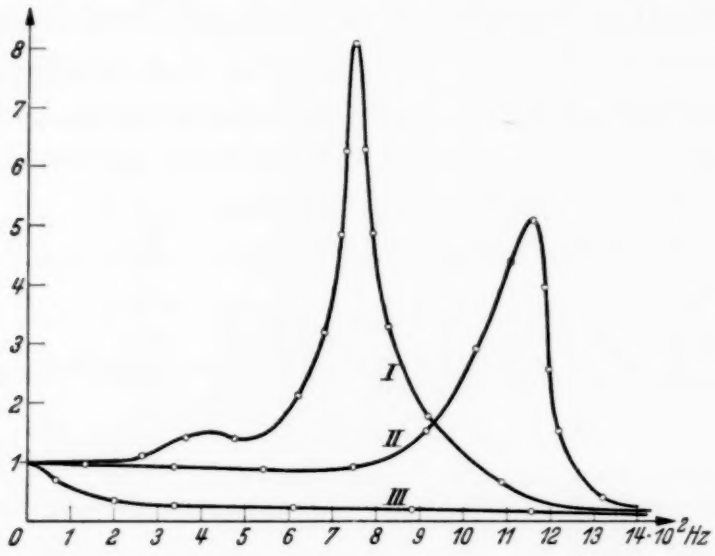



Fig. 5.

kürzeren Kettengliedern, wo außerdem noch zwischen $A_2$ und $A_3$ zur besseren Dämpfung Leder angebracht wurde. Hier bleibt nur noch ein Maximum bei 1150 $sec^{-1}$ übrig, das ebenso wie bei Kurve I das Maximum bei 740 $sec^{-1}$ der Eigenfrequenz des Eisenstabes [$A_1$, jedoch mit der Änderung nach (29)] entspricht. Eine genügende Dämpfung der Vergrößerungseinrichtung kann auch bewirken, daß sich die Eigenschwingung des Dreheisens überhaupt nicht bemerkbar macht, was bei manchen Untersuchungen notwendig ist und die angenähert formgetreue Abbildung in einem breiteren Frequenzintervalle ermöglicht. Diesen Fall stellt Kurve III dar, wo die Frequenzabhängigkeit einen monotonen Verlauf zeigt.

Die hier im Prinzip angegebenen Oszillographen haben sich als Registriereinrichtungen für Korpuskelzähler gut bewährt, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

*Szeged*, Ungarn, Institut für theoret. Physik an der Universität.

# Das Flimmern von Glühlampen bei Wechselstrom.

Von **J. A. M. v. Liempt** und **J. A. de Vriend** in Eindhoven (Holland).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1936.)

Das Flimmern von Glühlampen gleicher Wattzahl beim Brennen mit Wechselstrom kleiner Periodenzahl wurde mit Hilfe der Kathodenstrahlröhre und Photozelle untersucht. Schlußfolgerungen für die Praxis.

*Einleitung.* Beim Brennen einer Glühlampe mit Wechselstrom treten bekanntlich Flimmererscheinungen auf, welche sich besonders bei kleiner Periodenzahl unangenehm bemerkbar machen können.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, welche Lampensorte bei gegebener Volt- und Wattzahl in diesem Falle am besten benutzt werden kann. In der Literatur liegen Veröffentlichungen über die Berechnung des Flimmerphänomens vor von Corbino[1]), Plaut[2]), v. Laue und Gordon[3]) und Cath[4]). Die einfachste Näherungsformel ist nach Cath (gültig für jede Lampensorte)

$$\Theta = \tfrac{1}{2}\,(T_{\max} - T_{\min}) = \frac{0{,}24\,W}{4\pi\,n\,m\,c_p};$$

in ihr bedeuten $W$ die Wattzahl der Lampe, $n$ die Frequenz des Wechselstromes in Hertz, $m$ das totale Drahtgewicht in Gramm, $c_p$ die spezifische Wärme bei konstantem Druck in cal/g.

Direkte Messungen gibt es von Ebeling[5]) und Liebe[6]). Da diese Arbeiten heutzutage sowohl nach der Art der benutzten Methode als nach den gemessenen Lampensorten veraltet ist, haben wir neue Messungen vorgenommen, und zwar an vier verschiedenen Lampentypen gleicher Volt- und Wattzahl, 220/60 Watt, und zwar:

1. Geradfädige Vakuumlampe.
2. Spiraldraht-Vakuumlampe.
3. Gasgefüllte Einfachwendellampe.
4. Gasgefüllte Doppelwendellampe.

*Messungen.* Für die Messung der Lichtschwankungen haben wir die Kathodenstrahlröhre in Verbindung mit einer Photozelle angewandt. Die

---

[1]) O. Corbino, Phys. ZS. **11**, 413, 1910. — [2]) H. Plaut, ZS. f. techn. Phys. 6, 313, 1925. — [3]) M. v. Laue u. W. Gordon, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1922, S. 112. — [4]) P. G. Cath, De Ingenieur **50** E, 101, 1935. — [5]) H. Ebeling, Ann. d. Phys. **27**, 391, 1908. — [6]) G. Liebe, Dissertation Dresden 1919.

Versuche wurden bei einer Frequenz von 21,5 Hertz durchgeführt; das Oszillogramm des benutzten Wechselstroms ergab eine reine Sinuskurve.

Das Schaltungsschema mit der Photozelle, Verstärkerröhre und die Kathodenstrahlröhre mit Netzanschlußgerät findet man in Fig. 1.

Die Photozelle war eine Philips-Caesium-Vakuumzelle, die Kathodenstrahlröhre eine Philips-Hochvakuum-Kathodenstrahlröhre mit blauviolett

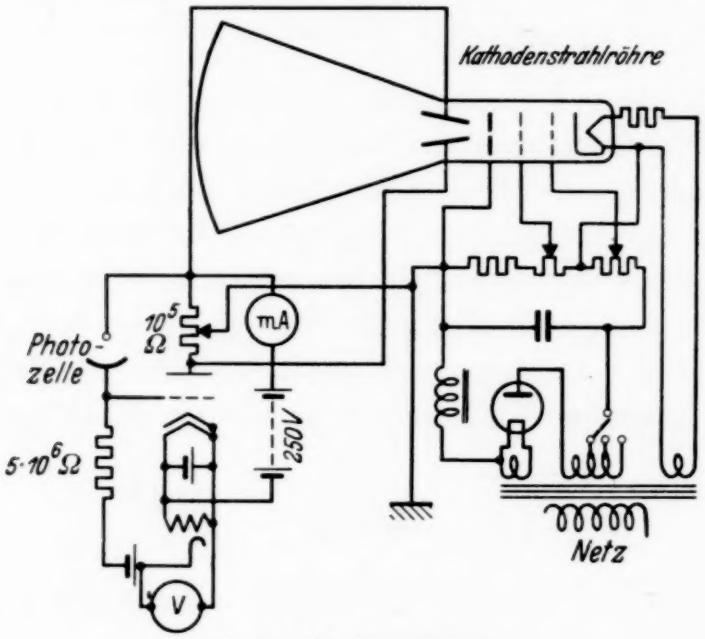



Fig. 1. Schaltungsschema.

fluoreszierendem Schirm. Die Zelle gibt oberhalb 80 Volt Anodenspannung einen Photostrom, welcher sich linear mit dem auffallenden Lichtstrom ändert.

Die Photozelle wird von der flimmernden Lampe belichtet, wodurch die Gitterspannung und damit der Anodenstrom der Philips E 428-Röhre synchron mit dieser Flimmerung schwankt.

Die Gitterspannung der Röhre bei unbelichteter Photozelle beträgt — 6 Volt. Weiter wurde die Beleuchtung der Photozelle mit Hilfe eines Diaphragmas so eingestellt, daß sie bei maximaler Belichtung höchstens — 1 Volt beträgt. Wir haben zuerst festgestellt, daß die E 428 mit dem im Anodenkreis aufgenommenen Widerstand von $10^5$ Ohm und bei 200 bis 300 Volt Anodenspannung zwischen — 6 und — 1 Volt Gitterspannung vollkommen linear arbeitet.

Photozelle, Verstärkerröhre und der Gitterwiderstand von $5 \cdot 10^6$ Ohm aus Kohle waren in einem geerdeten Blechkasten aufgestellt.

Der Kohlewiderstand von $10^5$ Ohm im Anodenstromkreis wird zu den Ablenkplatten der Kathodenstrahlröhre geführt, während dessen Mitte geerdet ist, so daß eine symmetrische Steuerung der Kathodenstrahlröhre erhalten wurde. Dadurch wird die Ablenkung des Fluoreszenzfleckens im gleichen Maße und synchron mit den Lichtschwankungen der Glühlampe oszillieren.

Die periodische Bewegung des Fluoreszenzfleckes wurde mit einer Oszillographen-Kamera photographiert, zugleich wurde eine kleine mit 50 Hertz-Wechselstrom brennende Neonlampe mitphotographiert, wodurch eine einfache Zeitmarkierung gewonnen wurde.

Die erhaltenen Oszillogramme ergeben praktisch reine unverzerrte Sinuskurven, aus denen man mit Hilfe eines Vergrößerungsapparates bei rund dreifacher linearer Vergrößerung die Lichtschwankungen leicht ablesen kann. Auf derselben Platte wird auch der Fluoreszenzfleck bei unbelichteter Photozelle aufgenommen.

In Fig. 2 stelle die obere Sinuskurve die Stromschwankung des Wechselstroms, die untere Sinuskurve die entsprechende Lichtschwankung

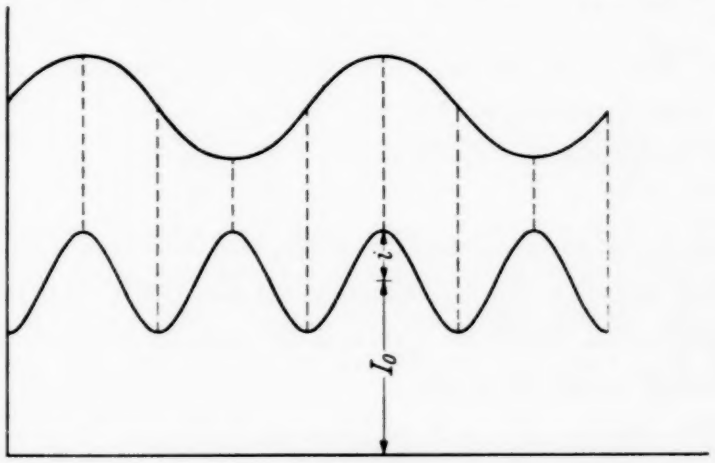



Fig. 2.
Oben: Stromschwankung von Wechselstrom.
Unten: Lichtschwankung auf Wechselstrom.

vor. Der Einfachheit halber wird die Lichtschwankung dabei in Phase mit der Stromschwankung gezeichnet. Wir nennen das Verhältnis $i/I_0$ den Flimmerfaktor, $i$ ist die halbe Lichtstärkeschwankung und $I_0$ die mittlere Lichtstärke. Aus der wahrgenommenen Lichtschwankung kann man dann auch mit Hilfe der Tabelle von Zwikker[1]) die Temperaturschwankung berechnen. Die Ergebnisse findet man in Tabelle 1, in der auch die Berechnung der Temperaturschwankung nach der Formel von Cath aufgenommen ist.

[1]) C. Zwikker, Dissertation Amsterdam 1925.

Tabelle 1.

| Lampe | $i$ | Mittlere wahre Temperatur absolut | Drahtgewicht mg | Atomwärme $C_p$ [1] | Temperaturschwankung | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | berechnet nach Cath | experimentell |
| Geradfädige Vakuum- . . . | ± 0,40 | etwa 2400 | 14,20 | 8,22 | ± 83 | ± 95 |
| Spiraldraht Vakuum- . . . | ± 0,30 | „ 2400 | 20,60 | 8,22 | ± 57 | ± 70 |
| Gasgefüllte Einfachwendel- | ± 0,50 | „ 2550 | 10,05 | 8.39 | ± 116 | ± 138 |
| Gasgefüllte Doppelwendel- | ± 0,45 | „ 2550 | 11,75 | 8,39 | ± 100 | ± 122 |

Die Übereinstimmung zwischen den aus den Versuchsergebnissen berechneten Werten und den nach der Cathschen Formel berechneten ist befriedigend.

Der Flimmerfaktor bei gleicher Wattzahl ist also am kleinsten bei Vakuum-Spiraldrahtlampen, am größten bei den gasgefüllten Einfachwendellampen.

Wegen der besseren Lichtausbeute wird meistens die gasgefüllte Lampe benutzt, in diesem Falle wird man die Doppelwendellampe vorziehen müssen.

Was die Wahrnehmbarkeit des Flimmerns betrifft, kann bemerkt werden, daß der Unterschied bei 21,5 Hertz zwischen $i = 0{,}30$ und 0,50 sehr gut, der Unterschied zwischen $i = 0{,}45$ und 0,50 noch eben wahrzunehmen ist.

Bei der am meisten benutzten Frequenz von 50 Hertz wird der Flimmerfaktor bei allen Lampen bis auf weniger als die Hälfte der obenstehenden Werte erniedrigt und wirkt in Verbindung mit 50 Hertz bekanntlich bei keiner Glühlampe mehr störend.

*Eindhoven (Holland)*, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Philips Glühlampen A.-G.

[1]) Nach C. Zwikker, Physica **8**, 329, 1928. Sollten dessen Werte zu hoch sein, so wird die Übereinstimmung mit der Formel von P. G. Cath besser. Vgl. dazu eine Bemerkung in Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. II, Teil 2, S. 1169, 1931.

# Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effekts.

Bemerkung zu der Abhandlung von Karl Papello[1]).

Von **W. Franz** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1936.)

Bei der allgemeinen Anwendung der Bradleyschen Aberrationsgleichungen stößt Herr Papello in der oben erwähnten Abhandlung auf „unüberwindliche Schwierigkeiten". Im folgenden wollen wir zeigen, daß sich der von Papello erwähnte Tatbestand ohne eine neue Hypothese erklären läßt. Papello stellt die folgenden Tatsachen gegenüber: an dem Licht $L_4$, das von einem 27 km hohen Turm ausgeht, ist keine Aberration zu beobachten. Dagegen erleidet ein Fixstern $L_1$, welcher relativ zur Erde ruht, eine Aberration. Hieran knüpft Papello die Bemerkung: „Selbstverständlich können noch Lampen da sein, deren Licht z. B. die halbe Aberration des Lichtes der Lampe $L_1$ besitzt. Diese Betrachtungen stehen nicht im Einklang mit den Auffassungen von Bradley ... In beiden Gleichungen, sowohl bei Bradley als auch bei Einstein, ist die Entfernung ohne Berücksichtigung geblieben."

Die Ursache für die erwähnten Schwierigkeiten ist das Außerachtlassen der Retardierung; wir beobachten ja eine Lichtquelle nicht an dem Ort, an welchem sie sich gerade befindet, sondern dort, wo sie sich im Augenblick der Lichtaussendung befunden hat. Wenn man dies berücksichtigt, so werden die von Papello erwähnten Tatsachen zwangslos erklärt, ob man nun von der Vorstellung des ruhenden Äthers (Bradley) oder von der speziellen Relativitätstheorie ausgeht.

Wir denken uns etwa einen relativ zur Sonne ruhenden Äther, in dem sich die Erde mit dem Beobachter auf ihrer Kreisbahn bewegt. Parallel dazu bewege sich die Lichtquelle $L$ im Abstande $R$ vom Beobachter. Lichtquelle und Beobachter bewegen sich mit der gleichbleibenden Geschwindigkeit $v$. Dann bewirkt die Aberration, daß wir die Lichtquelle um die Strecke $v/c \cdot R$ in der augenblicklichen Bewegungsrichtung verschoben sehen[2]); jedoch infolge der Retardierung verschoben nicht gegenüber der Stelle, an welcher sich $L$ augenblicklich befindet, sondern gegenüber dem Ort, an welchem $L$ sich $R/c$ sec früher befunden hat. Dieser Ort liegt auf der Bahn der Lichtquelle um die Strecke $v/c \cdot R$ zurück. Wir zeichnen für verschiedene Ab-

[1]) Karl Papello, ZS. f. Phys. **98**, 490, 1936. — [2]) Dies ist die Bradleysche Gleichung; wir sehen nämlich diese Verschiebung unter dem Winkel $v/c \cdot \sin \alpha$.

stände $R$ die Verschiebung an, welche das Bild von $L$ gegenüber dem wahren Aufenthaltsort erleidet (Fig. 1). Die Gesamtverschiebung als Funktion von $R$ zeigt Fig. 2. Für kleine $R$ wird die Aberration gerade durch die

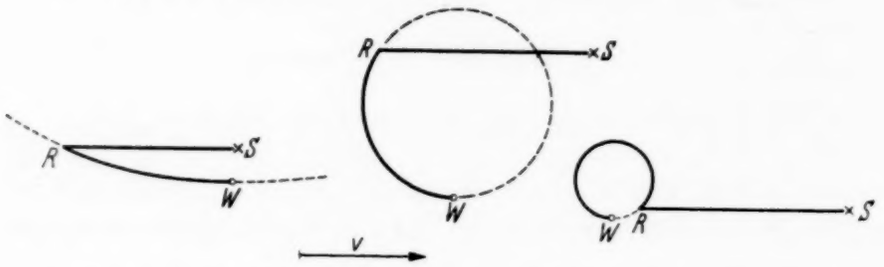



**Fig. 1. Verschiebung des Bildes (im Winkelmaß aufgetragen). $W$ = wahrer Ort, $R$ = retardierter Ort, $S$ = scheinbarer Ort.**

Retardierung aufgehoben. Bei zunehmendem $R$ verschwindet der Einfluß der Retardierung immer mehr gegenüber der Aberration, weil die Aberration eine geradlinige Verschiebung, die Retardierung eine Verschiebung auf einer Kreisbahn bewirkt.

Einem verbreiteten Mißverständnis unterliegt Papello, wenn er glaubt, daß in der speziellen Relativitätstheorie Schwierigkeiten auftreten, wenn man die Aberration der Doppelsterne deuten will. Der Sachverhalt wurde vor 10 Jahren von Emden[1]) ausführlich klargestellt. Das Mißverständnis beruht auf dem folgenden Fehlschluß: „Nach der Relativitätstheorie ist Geschwindigkeit ein relativer Begriff. Daher kann alles nur von Relativgeschwindigkeiten abhängen; insbesondere muß die Aberration von der Relativgeschwindigkeit zwischen Lichtquelle und Beobachter abhängen."

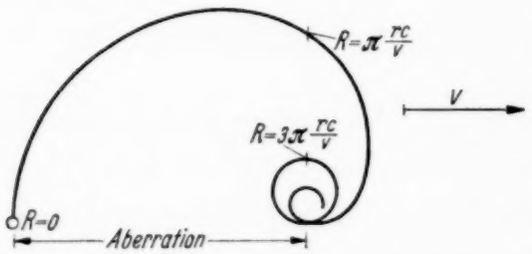



**Fig. 2. Verschiebung in Abhängigkeit vom Abstand. ($r$ = Radius der Erdbahn.)**

Richtig ist dagegen die folgende Feststellung: „Nach der Relativitätstheorie ist Geschwindigkeit ein relativer Begriff; nur Geschwindigkeitsänderungen sind absolut meßbar. Daher ist auch die Aberration (nach Bradley eine Folge der Geschwindigkeit des Beobachters) ein relativer Begriff; nur Änderungen der Aberration (infolge von Geschwindigkeitsänderungen des Beobachters) sind absolut meßbar." *Die Bewegung der Lichtquelle geht in keine Theorie der Aberration ein.*

*München*, den 1. März 1936.

---

[1]) R. Emden, Naturwiss. **14**, 239, 1926.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

# Der Koronarotationseffekt in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

(Eingegangen am 13. März 1936.)

Für die Umfangsgeschwindigkeit $v$ des rotierenden Drahtes werden die Gleichungen $v_+ = \frac{p}{a}\sqrt{j_+}$ und $v_- = \frac{p}{b}\sqrt{j_-}$ gefunden, wenn $p$ der Gasdruck und $j$ die Koronastromdichte ist. Die beiden Konstanten $a$ und $b$ hängen von der Gasart ab. In Wasserstoff und Stickstoff läßt sich bei negativem Draht keine Rotation erzielen, vermutlich weil die Elektronen sich nicht anlagern und die Elektronengeschwindigkeit zu groß ist, als daß eine hinreichende Raumladung entstehen könnte.

Der Koronarotationseffekt wurde nach den in der zweiten Veröffentlichung[1]) angegebenen Methoden in den Gasen Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und $CO_2$ bei Drucken von Atmosphärendruck abwärts bis zum Aufhören der Rotation untersucht.

*I. Versuchsanordnung.* Ein Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser war in einem Rezipienten von 43 cm Durchmesser, 50 cm Höhe und 72 Liter Rauminhalt in 20 cm Höhe über der eisernen Grundplatte gespannt. Seine Länge zwischen den Befestigungspunkten betrug 40,2 cm. Die Grundplatte diente als Gegenelektrode. Durch eine Schale mit $P_2O_5$ im Rezipienten selbst wurden die Gase hochgradig getrocknet. $N_2$ wurde durch einen Na-Spiegel auf der Gefäßwand von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit. Der Wasserstoff wurde durch eine längere Entladung mit Hilfe einer Funkenstrecke gereinigt. Diese vereinigte die Sauerstoffreste mit dem Wasserstoff zu Wasser, das vom $P_2O_5$ gebunden wurde.

Da bei der gewählten Anordnung die Feldstärke am Draht aus den angelegten Spannungen und den Abmessungen kaum berechnet werden kann, wurde der Umrechnungsfaktor durch Vergleich der Koronastromdichte mit denen der früheren Messungen am umhüllenden Zylinder ermittelt.

Sämtliche Versuche wurden mit unterbrochenem Gleichstrom durchgeführt, wie er sich ergibt, wenn in den Wechselstrom-Hochspannungskreis

[1]) A. Güntherschulze u. H. J. Hesse, ZS. f. Phys. **98**, 476, 1935.

ein Einweg-Hochvakuum-Glühkathodenventil eingeschaltet wird. Der Koronastrom wurde mit einem hochempfindlichen Drehspulinstrument gemessen.

Tabelle 1.

| $r$ (Ohm) | $\vartheta_{ü}$ (°C) | $\mathfrak{E}$ (kV/cm) | $A$ (cm) | $N$ (Umdr./sec.) | $v$ (cm/sec.) | $\sqrt{j}$ ($j$ in $\mu$A/cm$^2$) | $C\,(v/\sqrt{j})$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Draht positiv. | | | | |
| 9,14 | 116,2 | 363 | 2,95 | 14,2 | 83,8 | 1,451 | 57,7 |
| 9,14 | 116,2 | 408 | 3,49 | 14,7 | 102,5 | 1,775 | 57,8 |
| 9,14 | 116,2 | 453 | 3,79 | 15,9 | 120,5 | 2,005 | 60,1 |
| 9,14 | 116,2 | 499 | 4,11 | 16,8 | 137,7 | 2,289 | 60,2 |
| 9,14 | 116,2 | 544 | 4,23 | 17,7 | 149,7 | 2,568 | 58,4 |
| | | | | | | Mittel: | 58,8 |
| | | | Draht negativ. | | | | |
| 9,14 | 116,2 | 363 | 2,70 | 12,9 | 69,6 | 2,41 | 28,9 |
| 9,14 | 116,2 | 408 | 3,10 | 13,8 | 85,6 | 2,89 | 29,6 |
| 9,15 | 116,5 | 453 | 3,44 | 14,6 | 100,1 | 3,29 | 30,5 |
| 9,14 | 116,2 | 499 | 3,79 | 15,4 | 116,7 | 3,73 | 31,3 |
| 9,12 | 115,4 | 544 | 3,86 | 16,0 | 122,5 | 4,20 | 29,4 |
| | | | | | | Mittel: | 29,9 |
| | | | Druck = 500 Tor. | | | | |
| | | | Draht positiv. | | | | |
| 9,14 | 116,2 | 363 | 2,75 | 12,9 | 70,7 | 1,88 | 37,5 |
| 9,14 | 116,2 | 408 | 3,20 | 14,1 | 90,2 | 2,16 | 41,8 |
| 9,17 | 117,4 | 453 | 3,54 | 14,6 | 103,4 | 2,52 | 41,1 |
| 9,16 | 117,0 | 499 | 3,82 | 15,7 | 119,5 | 2,87 | 41,6 |
| 9,14 | 116,2 | 544 | 4,07 | 16,3 | 132,6 | 3,14 | 42,2 |
| | | | | | | Mittel: | 40,8 |
| | | | Draht negativ. | | | | |
| 9,12 | 115,5 | 363 | 2,81 | 13,0 | 73,0 | 2,41 | 30,3 |
| 9,15 | 116,6 | 408 | 3,23 | 13,9 | 89,8 | 2,89 | 31,1 |
| 9,14 | 116,3 | 453 | 3,45 | 14,6 | 100,8 | 3,30 | 30,6 |
| 9,14 | 116,3 | 499 | 3,67 | 15,2 | 111,6 | 3,73 | 29,9 |
| 9,13 | 116,0 | 544 | 3,88 | 15,8 | 122,6 | 4,20 | 29,2 |
| | | | | | | Mittel: | 30,2 |
| | | | Druck = 338 Tor. | | | | |
| | | | Draht positiv. | | | | |
| 9,15 | 116,6 | 453 | 2,84 | 13,4 | 76,1 | 3,34 | 22,8 |
| 9,16 | 117,2 | 499 | 3,30 | 14,2 | 93,7 | 3,72 | 25,2 |
| 9,13 | 116,0 | 544 | 3,66 | 15,1 | 110,5 | 4,16 | 26,6 |
| | | | | | | Mittel: | 24,9 |
| | | | Draht negativ. | | | | |
| 9,16 | 117,2 | 453 | 3,11 | 13,8 | 85,9 | 4,51 | 19,1 |
| 9,15 | 116,7 | 499 | 3,38 | 14,3 | 96,6 | 5,16 | 18,7 |
| 9,14 | 116,1 | 544 | 3,57 | 14,8 | 105,7 | 5,71 | 18,5 |
| | | | | | | Mittel: | 18,8 |

*II. Versuche in Luft.* Als Beispiel für die Durchführung der Messungen und die Ableitung der Gleichungen sei Luft gewählt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einer Meßreihe. Es bedeutet: $r$ den Widerstand des rotierenden Drahtes, $\vartheta_{ü}$ seine Übertemperatur, $f$ die Feldstärke, $A$ die größte Amplitude, $j$ die Stromdichte, $C$ die Konstante der Gleichung $v = C\sqrt{j}$, $v$ die mittlere Umfangsgeschwindigkeit.

Tabelle 2.

| $p$ (Tor) | $a$ $\left(\frac{p\cdot\sqrt{j_+}}{V}\right)$ | $b$ $\left(\frac{p\cdot\sqrt{j_-}}{V}\right)$ |
|---|---|---|
| | Luft. | |
| 723 | 12,3 | 24,2 |
| 500 | 12,2 | 16,5 |
| 338 | 13,6 | 18,0 |
| Mittel: | 12,7 | 19,6 |
| | Wasserstoff. | |
| 697 | 27,8 | — |
| 538 | 24,5 | — |
| Mittel: | 26,1 | — |

| $p$ (Tor) | $a$ $\left(\frac{p\cdot\sqrt{j_+}}{V}\right)$ | $b$ $\left(\frac{p\cdot\sqrt{j_-}}{V}\right)$ |
|---|---|---|
| | Kohlensäure. | |
| 687 | 7,4 | 32,8 |
| 424 | 6,8 | 32,9 |
| 253 | 7,6 | 41,1 |
| Mittel: | 7,3 | 35,6 |
| | Sauerstoff. | |
| 683 | 20,9 | 30,8 |
| 429 | 17,3 | 23,7 |
| 294 | — | 23,7 |
| Mittel: | 19,1 | 26,1 |

| $p$ (Tor) | $a$ $\left(\frac{p\cdot\sqrt{j_+}}{V}\right)$ | $b$ $\left(\frac{p\cdot\sqrt{j_-}}{V}\right)$ |
|---|---|---|
| | Stickstoff. | |
| 665 | 9,9 | — |
| 414 | 8,5 | — |
| 243 | 8,5 | — |
| Mittel: | 9,0 | — |

In der Tabelle 2 sind die aus Tabelle 1 gewonnenen Konstanten $C$ in Abhängigkeit vom Druck zusammengestellt. Es ergeben sich für die Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit $v$ des Drahtes von der Stromdichte $j$ und dem Druck $p$ die Gleichungen

$$v_+ = \frac{p}{a}\sqrt{j_+} \qquad v_- = \frac{p}{b}\sqrt{j_-},$$

und zwar sind für Luft $a = 12{,}7$, $b = 19{,}6$, wenn $v$ in cm/sec, $j$ in $\mu$ A/cm$^2$ und $p$ in Tor gemessen wird. Die Gleichungen für den negativen Draht sind nach Tabelle 2 wesentlich schlechter erfüllt, als für den positiven. Die Ursache ist vermutlich die vom Druck abhängige Geschwindigkeit der Anlagerung der Elektronen.

*III. Die übrigen Gase.* Bei $H_2$ und $N_2$ war bis zu den höchsten angewendeten Feldstärken nur ein Zittern, keine Rotation des Drahtes zu erzielen, wenn der Draht negativ war. Die Ursache dürfte in beiden Fällen sein, daß die Anlagerung der Elektronen in Gasmolekülen in $H_2$ und $N_2$ äußerst gering ist. Die Elektronen aber entfernen sich infolge ihrer größeren freien Weglänge und größeren Geschwindigkeit so schnell aus der unmittelbaren Nähe des Drahtes, daß keine hinreichenden Raumladungen aufgebaut werden können.

In der Tabelle 2 sind die Werte für $a$ und $b$ zusammengestellt. Die Übertemperatur des Drahtes betrug bei sämtlichen Messungen 115° C.

Die Tabelle zeigt, daß die Rotationsgeschwindigkeit im Wasserstoff am größten ist und die Werte der Luft zwischen denen von $N_2$ und $O_2$ liegen.

# Kernspektren einiger leichter Atome.

Von **W. Bothe** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1936.)

Durch die künstlich erregten Kern-$\gamma$-Strahlungen einiger leichtatomiger Stoffe werden Elektronen ausgelöst, deren Energiespektren aufgenommen und diskutiert werden.

*1. Ziel und Anordnung der Versuche.* Seit man die künstlich erregten Kern-$\gamma$-Strahlen kennt[1]), ist grundsätzlich der allgemeine Weg zur direkten spektroskopischen Erforschung des Aufbaus der Atomkerne gegeben. Ein mehr indirekter Weg ergibt sich aus den Energiespektren der bei der künstlichen Umwandlung entstehenden Materiestrahlen[2]). Jeder homogenen Gruppe dieses Teilchenspektrums entspricht nämlich ein energetisch bestimmter Zustand, ein Term des umgewandelten Kernes; die daraus berechneten Termdifferenzen ergeben mögliche Spektrallinien[1]).

Der Gedanke liegt nahe, die direkte Spektroskopie der leichten Atomkerne nach denselben Methoden zu betreiben, welche sich bei den radioaktiven Kernen bewährt haben. Hier geht man bekanntlich so vor, daß man das Geschwindigkeitsspektrum der durch die $\gamma$-Strahlen ausgelösten $\beta$-Strahlen aufnimmt. Die $\beta$-Strahlen können entweder durch den Vorgang der „inneren Absorption" der $\gamma$-Strahlen in dem Ursprungsatom selbst entstehen (Selbstauslösung), oder in einem fremden Atom (Fremdauslösung). Der Übertragung dieser Methoden auf die künstlich erregten $\gamma$-Strahlen stehen nun aber mancherlei Schwierigkeiten entgegen. Einmal ist es im allgemeinen nicht möglich, die in Frage kommenden $\gamma$-Strahlenquellen mit ähnlicher Flächendichte herzustellen, wie sie in Form radioaktiver Präparate ohne weiteres verfügbar sind; daher muß mit „lichtstarker" Apparatur von entsprechend geringer Auflösung und mit den empfindlichsten Nachweismethoden wie elektrischen Zählern gearbeitet werden. Weiter ist von vornherein damit zu rechnen, daß der Vorgang der inneren Absorption bei den leichteren Atomen praktisch ausscheidet, man ist daher hier allein auf die fremdausgelösten $\beta$-Strahlen angewiesen, deren Spektren viel verwaschener und daher weniger aufschlußreich sind, als die der selbstausgelösten $\beta$-Strahlen[3]). Dies wiegt um so schwerer, als sich häufig eine Über-

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930. — [2]) W. Bothe u. H. Fränz, ebenda **49**, 1, 1928; H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929; J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [3]) Vgl. J. Thibaud, Ann. de phys. **5**, 73, 1926.

lagerung anderer Spektren nicht umgehen läßt, die von der primären, zur Erregung der künstlichen $\gamma$-Strahlen dienenden Strahlenquelle (z. B. Polonium) herrührt.

Die unten wiedergegebenen Kurven stellen Spektren von $\beta$-Strahlen dar, welche durch einige mit Po-$\alpha$-Strahlen in Leichtelementen erregte $\gamma$-Strahlen in Blei ausgelöst wurden. Die Spektren wurden zumeist mit dem früher beschriebenen Teilchen-Spektrographen großer Öffnung aufgenommen[1]). Dieser enthält zur Messung der spektralen $\beta$-Intensität ein Geiger-Müllersches Zählrohr. Die Form und Lage der Strahlenquellen ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das Polonium (maximal 30 mCurie) war auf einem 15 $\mu$ dicken Silberstreifen beiderseits niedergeschlagen; dieser lag zwischen zwei Schichten der Versuchssubstanz; das ganze war in ein Bleikästchen von 0,6 bis 1 mm Wandung gasdicht eingeschlossen. Die obere $\beta$-strahlende Bleifläche war 5 mm breit und 12 bis 15 mm lang. Diese Strahlenquellen wurden an der Stelle des a. a. O. noch vorgesehenen Präparatspaltes eingesetzt. Für Beryllium + Po $\alpha$ mußte wegen der großen Energien ein neuer Spektrograph verwendet werden, über den weiter unten genaueres angegeben ist.

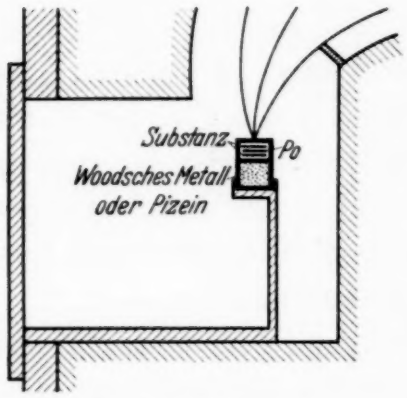


Fig. 1. Strahlenquelle.

In den wiedergegebenen Spektralkurven sind die Ordinaten, bis auf kleine Korrektionen für den Abfall des Po-Präparates und dergleichen, die direkt gezählten Teilchen einschließlich des Nulleffektes, der als Horizontale eingetragen ist. Als Abszissen sind außer den Magnetisierungsströmen noch Energien vermerkt. Diese Energiewerte beziehen sich auf die schnellen Grenzen der kontinuierlichen Bänder, welche hier an Stelle von Linien auftreten; die Energiewerte wurden unter Berücksichtigung der Breite der Strahlenquelle und des Zählrohrspaltes aus dem kleinsten geometrisch möglichen Krümmungsradius und der magnetischen Feldstärke berechnet. Es ist noch zu beachten, daß die Ordinatenwerte sich nicht auf gleiche Intervalle $d(H\varrho)$ beziehen, sondern auf gleiche $d(H\varrho)/(H\varrho)$. Daher würde z. B. eine Gleichverteilung in $H\varrho$ sich angenähert ausdrücken durch eine Gerade, welche durch den Nullpunkt der für den Nulleffekt korrigierten Verteilung geht.

Die zu messende $\beta$-Intensität war auch in günstigsten Fällen nur etwa ebenso groß wie der Nulleffekt.

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **96**, 607, 1935.

*Polonium, Lithium, Fluor.*

*2. Polonium.* Das Spektrum des Poloniums wurde früher schon in Selbstauslösung untersucht[1]). Hier mußte es nochmals durch Fremdauslösung aufgenommen werden, da es als ständiger Untergrund bei den Hauptmessungen auftrat. Das Bleikästchen Fig. 1 enthielt hierbei außer dem Po-Präparat keine $\gamma$-strahlende Substanz. Das Ergebnis ist in Fig. 2 (Kurve Po $\gamma$) wiedergegeben. Wie zu erwarten, ist dieses Spektrum viel strukturärmer als das selbstausgelöste, welches eine Reihe von diskreten Linien erkennen ließ.

*3. Lithium.* Das Zurechtschneiden und Einbringen der Scheibchen metallischen Lithiums in das Präparatkästchen geschah in einer $CO_2$-Atmosphäre, so daß die bestrahlten Oberflächen vollkommen blank blieben. Das erhaltene Spektrum ist in Fig. 2 mit eingezeichnet [Kurve (Po + Li) $\gamma$].

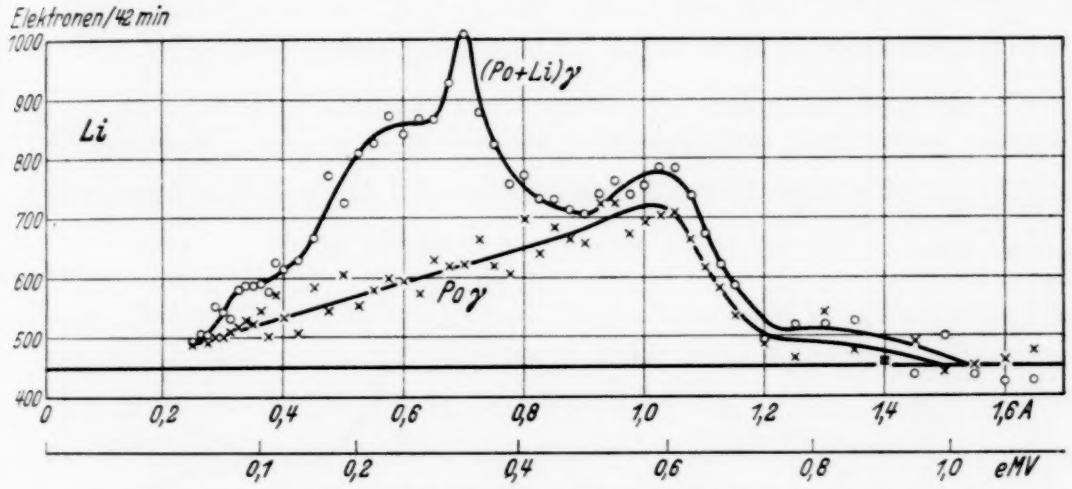



Fig. 2. Sekundärspektrum von Li + Po.

Der Anteil des Lithiums hebt sich deutlich in einem zusammenhängenden Bereich ab. Im einzelnen ist eine Gruppe von mindestens zwei Bändern zu erkennen, deren Grenzen bei etwa 0,5 und 0,3 e-MV liegen. Weit weniger sicher ist ein schwaches Band bei etwas über 0,1 e-MV. Bei so kleinen Energien kommt für die Entstehung der Elektronen praktisch nur der Photoeffekt in der $K$-Schale des Bleies in Betracht. Da die zugehörige Ablösearbeit 88 e-kV beträgt, kann man die Energien der zugehörigen $\gamma$-Linien abschätzen zu

$$0{,}59;\quad 0{,}39;\quad (0{,}2)\ \text{e-MV}.$$

Innerhalb der geringen Genauigkeit würden die drei Linien eine Kombinationsbeziehung erfüllen und sich durch zwei angeregte Zustände erklären lassen.

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **96**, 607, 1935.

Aus der Absorbierbarkeit der in Lithium erregten $\gamma$-Strahlung wurde früher auf eine mittlere Energie von rund 0,5 e-MV geschlossen[1]). Dies paßt gut zu dem Spektrum.

Es ist noch zu erörtern, zu welchem Kern dieses Spektrum gehört. Beim Beschießen von Lithium mit $\alpha$-Strahlen treten zwei Prozesse nebeneinander auf. Der eine führt unter Neutronenaussendung vom $Li^7$ zum $B^{10}$, der andere besteht in einer einfachen Anregung des $Li^6$ oder $Li^7$, ohne eigentliche Umwandlung. Von dem zweiten Prozeß ist bekannt, daß er mit starker $\gamma$-Emission verbunden ist, während man von dem ersten weiß, daß er sehr viel seltener ist als der zweite und höchstens einen geringen Beitrag zur $\gamma$-Strahlung liefern kann, wenn man mit Po-$\alpha$-Strahlen arbeitet[2]). Daher kann das beobachtete Spektrum einem Li-Kern zugeordnet werden, und zwar wegen der vergleichsweise großen Ausbeute an $\gamma$-Strahlen mit einiger Wahrscheinlichkeit dem häufigeren Isotop $Li^7$, also demselben, welchem auch der alternative Prozeß der Umwandlung zuzuschreiben ist.

*4. Fluor.* Dieses Element wurde hauptsächlich in Form von Dünnschliffen aus reinem Flußspat untersucht. Die erhaltene Spektralkurve (Fig. 3) ist viel weniger klar zu deuten als die des Lithiums. Die Kurve wurde

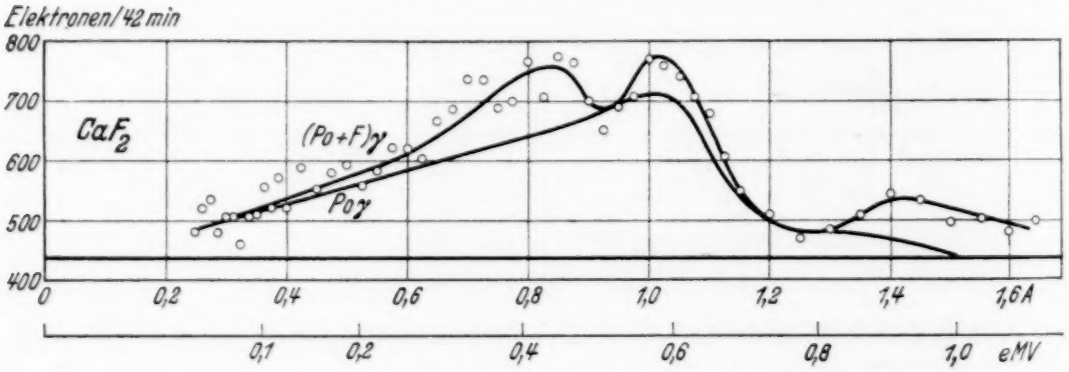



Fig. 3. Sekundärspektrum von $CaF_2$ + Po.

zwar wieder auf die gleiche Präparatstärke wie die beigefügte Po-Kurve umgerechnet, doch sind kleine Ungleichheiten in der Geometrie der Strahlungsquellen nicht zu vermeiden, so daß ein gemessener Überschuß über die Po-Kurve etwas zweifelhaft bleiben muß, wenn er nur klein ist.

Sicher erscheint, daß das Spektrum sich nach großen Energien zu etwas über das des Poloniums hinaus erstreckt, wenn auch die Grenze bei der geringen Intensität vorläufig nicht sehr genau festgelegt werden kann. Man kann mit Berücksichtigung der $K$-Ablösearbeit des Bleies auf eine

[1]) P. Savel, C. R. **198**, 1404, 1934; Ann. de phys. **4**, 88, 1935; K. Schnetzler, ZS. f. Phys. **95**, 302, 1935. — [2]) K. Schnetzler, a. a. O.

$\gamma$-Linie von etwas mehr als 1,1 e-MV schließen. Weiter scheint ein zusammenhängender Energiebereich mit einer oberen Grenze bei rund 0,5 e-MV aufzutreten, entsprechend einer $\gamma$-Energie von rund 0,6 e-MV. Schließlich erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch zwischen den beiden erwähnten Bereichen noch Intensität vorhanden ist; die Entscheidung ist hier durch die Gegenwart der starken Po-Linie besonders erschwert.

Mehr zur allgemeinen Orientierung wurde gleich zu Beginn der Versuche auch Lithiumfluorid untersucht[1]) (Fig. 4). Den Beitrag des Lithiums zu

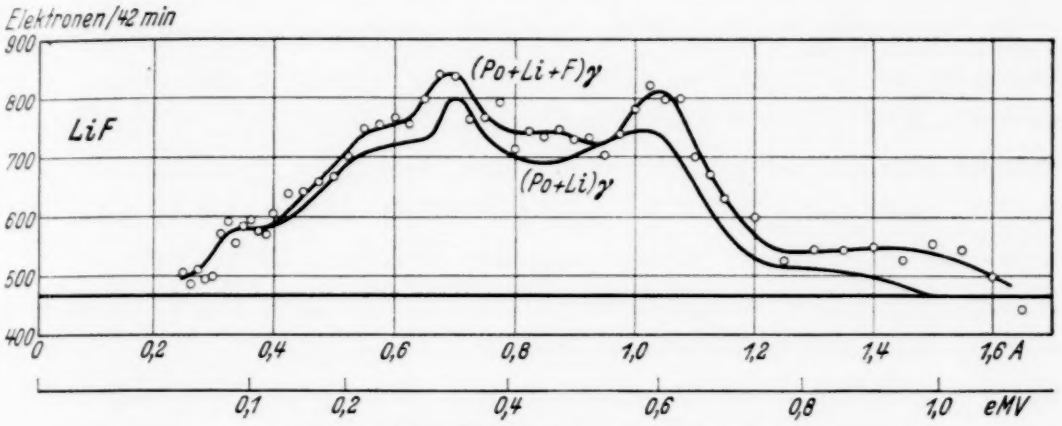



Fig. 4. Sekundärspektrum von LiF + Po.

dieser Kurve kann man nach den Regeln über das Bremsvermögen für $\alpha$-Strahlung abschätzen; er beträgt 37 % der Strahlung des reinen Lithiums. Damit wurde an Hand von Fig. 3 der Beitrag von Po und Li ausgerechnet und in Fig. 4 eingetragen. Der Überschuß über diese Kurve, welcher danach auf das Fluor entfällt, weist dieselben Züge auf wie im Falle des Calciumfluorids. Jenseits 1,1 e-MV bis hinauf zu 2,4 e-MV konnte keine meßbare Intensität mehr gefunden werden.

Die Zuordnung zu bestimmten Kernen wird im Falle des Fluors dadurch erschwert, daß die Po-$\alpha$-Strahlung wahrscheinlich nicht weniger als drei Prozesse nebeneinander im $F^{19}$ hervorruft: zwei Umwandlungen, welche unter Protonen- bzw. Neutronenemission zum $Ne^{22}$ bzw. zum radioaktiven $Na^{22}$ führen, und eine einfache Anregung des $F^{19}$-Kerns ohne Umwandlung. Auf den letzteren Prozeß schließt Savel[2]) analog wie beim Lithium aus der Tatsache, daß die $\gamma$-Emission schon bei wesentlich kleinerer $\alpha$-Energie einsetzt als die Protonen- und Neutronenemission. Gleichzeitig schätzt Savel die Energie dieser $\gamma$-Strahlung aus ihrer Absorbierbarkeit zu 1,1

[1]) Den schönen Einkristall, von welchem die Scheibchen abgespalten wurden, verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn R. W. Pohl. — [2]) P. Savel, C. R. **196**, 1482, 1933; Ann. de phys. **4**, 88, 1935.

bis 1,3 e-MV. Dies paßt gut zu dem schnellsten Band unseres $\beta$-Spektrums, welches somit dem $F^{19}$-Kern selbst zugeordnet werden kann. Weitere Teile des Spektrums können an die Umwandlungen des F-Kerns gebunden sein und würden dann einem anderen Kern zugehören. Nach dem Energiespektrum der Protonen, wie es Chadwick und Constable[1]) angeben, wäre eine dem $Ne^{22}$ zugehörige Linie von etwa 0,7 e-MV zu erwarten: hiermit könnte die 0,6 e-MV-Linie unseres Spektrums zusammenhängen.

*Beryllium.*

*5. Anordnung für Beryllium.* Aus Koinzidenzmessungen an Sekundärelektronen der sogenannten „Be-$\gamma$-Strahlung" wurde früher geschlossen, daß die mittlere Energie der $\gamma$-Strahlung 5 e-MV beträgt[2]). Nebelkammerversuche von Chadwick, Blackett und Occhialini[3]) deuteten darauf hin, daß vereinzelte Sekundärelektronen sogar Energien von mehr als 6 e-MV haben. Da der bisher benutzte Teilchenspektrograph nur bis 2,4 e-MV bequem verwendbar war, mußte für die Berylliumversuche ein neuer Spektrograph mit größerem Meßbereich und mit mehr Blei zwischen Strahlenquelle und Zählrohr gebaut werden. Der Abstand der Magnetpole wurde von 6,7 auf 4,2 cm, die Länge des Zählrohrspaltes von 5,0 auf 2,7 cm herabgesetzt, der mittlere Krümmungsradius von 2,85 auf 4,03 cm vergrößert. Der mittelste Ausblendungsspalt war 2,9 cm hoch statt 2,0. Sonst blieb die Konstruktion die alte. Diese Maßnahme hatte natürlich eine erhebliche Einbuße an Lichtstärke im Gefolge, die aber nicht zu vermeiden war. Das Magnetfeld wurde in dem ausgenutzten Raume auf etwa 0,5% genau homogenisiert, indem Ringe aus Eisenblech auf die Polflächen gelegt wurden. Das Beryllium kam in passend zugeschnittenen Flittern zur Verwendung, deren Dicke zur völligen Abbremsung der $\alpha$-Strahlen ausreichte. Die Bleischicht, in welcher die Elektronen ausgelöst wurden, war 1 mm stark und 5 mm breit. Außerdem erwies es sich als zweckmäßig, auch die Elektronenauslösung in Aluminium zu untersuchen. Hierzu diente ein Aluminiumkästchen mit 4 mm dicker und 7 mm breiter Decke. Außer den Elektronen wurden auch die Positronen untersucht, indem das Magnetfeld umgekehrt wurde.

*6. Die Ergebnisse für Beryllium* zeigt Fig. 5. Der Nulleffekt ist stark erhöht durch direkte $\gamma$-Strahlung, welche von der Strahlenquelle aus durch

[1]) J. Chadwick u. J. E. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) 135, 48, 1932. — [2]) H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932. — [3]) J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 235, 1934.

das zwischenliegende Blei zum Zählrohr gelangt. Im Bereich der starken Po-$\gamma$-Strahlung, d. h. unterhalb 0,7 e-MV, wurde der Kurvenverlauf nur roh aufgenommen. Die Kurve der *Elektronen* aus Blei läßt außer dem Hauptmaximum des Po noch drei sich überdeckende Bänder bei größeren Energien erkennen. Die Grenze des energiereichsten Bandes ist schwer genau festzustellen, schon weil hierzu die genaue Größe des Nulleffektes bekannt sein

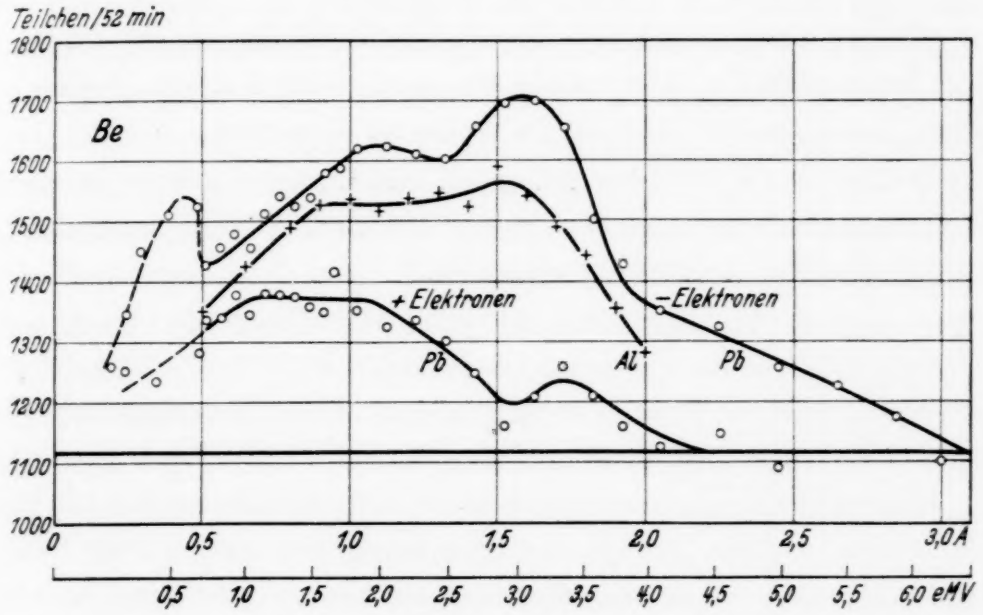



**Fig. 5. Sekundärspektren von Be + Po.**

müßte. Leider erlaubte die Apparatur nicht, über Energien von 6,5 e-MV hinaus vorzudringen. Deshalb wurde der Nulleffekt stets bei möglichst hohem umgekehrtem Magnetfeld genommen. So ergibt sich, daß die Grenze des schnellsten Bandes nicht weit von 6,5 e-MV entfernt liegen kann. Die beiden übrigen Bänder haben ihre Grenzen bei 4,0 und 2,5 e-MV. Das Spektrum der in Blei ausgelösten *Positronen* zeigt zwei Bänder, von denen das energieärmere bei rund 3 e-MV endet. Das energiereichere Band war so schwach, daß nicht versucht wurde, seine Grenze genauer festzulegen.

7. *Das $\gamma$-Spektrum aus Beryllium.* Bei diesen hohen $\gamma$-Energien tritt der Photoeffekt stark in den Hintergrund; als teilchenauslösende Wirkungen kommen statt dessen wesentlich der Compton-Effekt und die Materialisation (Paarbildung) in Betracht. Es ist zu entscheiden, durch welchen dieser beiden Prozesse die beobachteten Bandgrenzen zustande kommen. Bei beiden Prozessen bleibt die maximale Teilchenergie hinter der vollen $\gamma$-Energie zurück. Deutet man die drei Bänder als Rückstoßelektronen, so liegen die Bandgrenzen um praktisch denselben Betrag von 0,2 e-MV tiefer als die $\gamma$-Energien. Dagegen haben die durch Materialisation entstehenden

Elektronen und Positronen eine Maximalenergie, welche um 1 e-MV unter der $\gamma$-Energie liegt, also wesentlich tiefer als die der zugehörigen Rückstoßelektronen.

Das schnellste Band kann hiernach nur aus Rückstoßelektronen bestehen.

Das mittlere (4 e-MV)-Band muß ebenfalls durch Rückstoßelektronen gedeutet werden, und zwar aus zwei Gründen:

a) Würde dieses Band aus Materialisationselektronen bestehen, so müßten die zugehörigen Rückstoßelektronen eine sehr deutliche Bandgrenze bei etwa 5 e-MV bilden; hiervon ist nichts zu bemerken.

b) Besteht das 4 e-MV-Band dagegen aus Rückstoßelektronen, so ist im Positronenspektrum eine Bandgrenze bei rund 3 e-MV zu erwarten; diese ist in der Tat deutlich zu erkennen.

Was endlich das energieärmste (2,5 e-MV)-Band des Elektronenspektrums betrifft, so ist man zunächst versucht, darin die Zwillingspartner zu dem letzterwähnten Positronenband zu erblicken. Daß das Elektronenband etwas niedriger liegt, ließe sich etwa daraus erklären, daß diese Elektronen Arbeit zu leisten haben, um aus dem Atom, wo sie entstehen, ins Freie zu gelangen[1]). Um diese Deutung zu prüfen, wurde der entscheidende Teil der Spektralkurve noch einmal aufgenommen, nur wurden jetzt die Elektronen nicht in Blei, sondern in Aluminium ausgelöst. Da die Häufigkeit der Paare aus einer dicken Schicht angenähert proportional der Ordnungszahl ist, sollte das 2,5 e-MV-Band jetzt praktisch verschwinden, falls es im Blei in der angegebenen Weise entsteht. Die in Fig. 5 eingetragene Al-Kurve zeigt nun allerdings die beiden Maxima nicht so deutlich, wie sie in der Bleikurve hervortreten. Wenn man jedoch lediglich zu entscheiden hat, ob die energiearme Gruppe noch vorhanden ist oder nicht, erscheint es viel wahrscheinlicher, daß sie noch mit etwa derselben relativen Intensität wie in der Bleikurve besteht. Die besser ausgeprägten Maxima in der Bleikurve können etwa durch einen Rest von Photoelektronen erklärt werden, die wegen ihrer größeren Homogenität schmalere Bänder ergeben als die Rückstoßelektronen; in Aluminium können praktisch keine Photoelektronen entstehen. Somit kann man auch das 2,5 e-MV-Band mit großer Wahrscheinlichkeit durch Rückstoßelektronen deuten und ihm eine weitere $\gamma$-Linie zuordnen. Hierzu müßte dann im Positronenspektrum eine Grenze bei rund 1,5 e-MV gehören; der Kurvenverlauf an dieser Stelle widerspricht dem jedenfalls nicht. Es

[1]) J. C. Jaeger u. H. R. Hulme, Proc. Roy. Soc. London (A) **153**, 443, 1936.

ist aber immerhin bemerkenswert, daß die Paarbildung sich im Spektrum der *negativen* Elektronen nicht deutlich bemerkbar macht.

Somit kann das $\gamma$-Spektrum der in Beryllium ausgelösten $\gamma$-Strahlung in großen Zügen durch drei Linien beschrieben werden, deren Energien rund

$$2{,}7, \quad 4{,}2, \quad 6{,}7 \text{ e-MV}$$

betragen.

*8. Diskussion der Ergebnisse mit Beryllium.* Der einzige bekannte Prozeß, welcher im $Be^9$ bei Beschießen mit $\alpha$-Strahlen vor sich geht, führt unter Neutronenemission zum gewöhnlichen Kohlenstoff $C^{12}$. Die Anregungskurve der $\gamma$-Strahlen deckt sich weitgehend mit derjenigen der Neutronen[1]). Schließlich ist es noch Maier-Leibnitz gelungen, nach dem früher beschriebenen Koinzidenzverfahren[2]) unmittelbar nachzuweisen, daß $\gamma$-Strahlen und Neutronen im selben Kernprozeß ausgesandt werden (noch nicht veröffentlicht). Danach sollte kein Zweifel bestehen, daß das $\gamma$-Spektrum dem $C^{12}$-Kern zugehört.

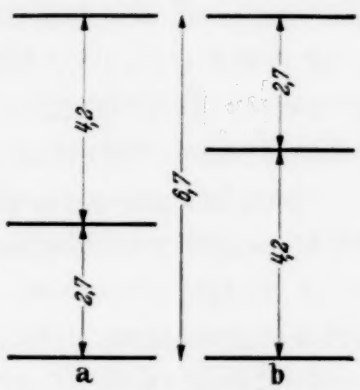


Fig. 6.
Mögliche Termschemen von $C^{12}$.

Die drei gefundenen $\gamma$-Linien erfüllen innerhalb der Versuchsgenauigkeit eine Kombinationsbeziehung ($2{,}7 + 4{,}2 \approx 6{,}7$). Daher läßt sich das Spektrum aus jedem der beiden in Fig. 6 wiedergegebenen einfachen Kernschemen ableiten. Zwischen den beiden Möglichkeiten kann vorläufig nicht entschieden werden. Diese Schemen bedeuten vielleicht fürs erste nichts weiter, als daß sie die einfachsten sind, welche die Ergebnisse wiedergeben[3]).

Es bleibt noch der Zusammenhang zwischen dem $\gamma$-Spektrum und dem Energiespektrum der Neutronen zu erörtern. Aus sehr sorgfältigen Messungen von Dunning[4]) ergibt sich, daß bei Beschießung von Beryllium mit den $\alpha$-Strahlen des RaC' ($E_\alpha = 7{,}8$ e-MV) die Neutronen eine maximale Energie von 14,0 e-MV haben. Nach bekannten Formeln[5]) berechnet sich

---

[1]) H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932; F. Rasetti, ebenda **78**, 165, 1932; I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 397, 1933; J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933. — [2]) W. Bothe u. H. J. v. Baeyer, Göttinger Nachr. **1**, 195, 1935; H. J. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 417, 1935. — [3]) Anm. b. d. Korr.: Inzwischen ist es Maier-Leibnitz gelungen, durch Koinzidenzversuche zu zeigen, daß die $\gamma$-Emission zu einem erheblichen Teil in Form von mindestens zwei gleichzeitigen Quanten vor sich geht. Hiermit sind auch „Kaskadensprünge", wie sie unser Schema erwarten läßt, nachgewiesen (noch nicht veröffentlicht). — [4]) J. R. Dunning, Phys. Rev. **45**, 586, 1934. — [5]) Vgl. Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXII/1, S. 183, 1933.

hieraus eine Energietönung von + 6,5 e-MV. Andererseits kann man für den Fall, daß der umgewandelte Kern sofort im Grundzustand ist, die Energietönung aus den genauen Maßen der beteiligten Kerne[1]) ausrechnen:

$$Be^9\,(9{,}0149) + He^4\,(4{,}0039) - C^{12}\,(12{,}0036) - n^1\,(1{,}0091)$$
$$= 0{,}0061 = 5{,}7\text{ e-MV}.$$

Die Übereinstimmung ist nicht vollkommen, aber sie genügt, um sagen zu können, daß die Aussendung der schnellsten Neutronengruppe sicher zum Grundzustand des umgewandelten Kerns führt, weil andernfalls der erste Wert der Energietönung der kleinere sein müßte. Welcher von beiden Werten genauer ist, ist schwer zu entscheiden, weil einmal die Energieberechnung so schneller Neutronen aus der Reichweite der ausgelösten Protonen, auf der anderen Seite aber auch die Massendefekte noch nicht ganz sicher sind. Wir können, ohne die von Oliphant geschätzte Fehlergrenze zu überschreiten, mit einer Energietönung von 6,0 e-MV für den Grundzustand rechnen.

Nun hat eine weitere Neutronengruppe, welche Dunning ebenfalls der RaC′-α-Strahlung zuordnet, eine Energie von 6,3 e-MV. Dies entspricht einer Energietönung von —0,7 e-MV. Hierzu muß ein Anregungszustand des $C^{12}$-Kerns gehören, welcher um 6,0 — (— 0,7) = 6,7 e-MV über dem Grundzustand liegt; dies ist gerade der höchste Term des Schemas Fig. 6. Auch andere Energiegruppen in Dunnings Neutronenspektrum, welche er anderen vorhandenen α-Strahlern (RaEm, RaA) zuordnet, fügen sich ebenso gut ein. Auch Chadwick[2]), welcher mit Po-α-Strahlen ($E_\alpha = 5{,}3$ e-MV) gearbeitet hat, fand neben schnelleren Neutronen eine ausgeprägte Gruppe von 4,1 e-MV, entsprechend einer Energietönung von — 0,6 e-MV, was praktisch wieder dasselbe ergibt. Hiernach dürfte sicher sein, daß die erwähnten Neutronengruppen dann entstehen, wenn der umgewandelte Kern in dem obersten der hier spektroskopisch erschlossenen Anregungszustände zurückbleibt.

Um so auffälliger ist, daß der tiefere Anregungszustand nach Fig. 6a oder b sich bisher in keiner Weise im Neutronenspektrum bemerkbar gemacht hat. In Chadwicks und Dunnings Kurven findet sich keine Neutronengruppe, welche angenähert zu einer Energietönung von 6,0 — 2,7 = 3,3 oder 6,0 — 4,2 = 1,8 e-MV passen würde. Überhaupt erwarten Chadwick und Dunning übereinstimmend nach dem Neutronenspektrum

---

[1]) M. L. Oliphant, Nature **137**, 396, 1936. — [2]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933.

nur eine einzige $\gamma$-Linie von rund 7 e-MV. Sofern man daher das obige Kernschema im wesentlichen als richtig annimmt, muß man schließen, daß der untere Anregungszustand nicht unmittelbar bei der Umwandlung selbst, sondern nur nachträglich von dem oberen aus erreicht werden kann. Damit entfällt leider auch die Möglichkeit, aus dem Neutronenspektrum zu entscheiden, welches der beiden Schemen zutrifft.

Wenn man das $\gamma$-Spektrum auf andere einfache Weise zu deuten versucht, stößt man auf noch größere Schwierigkeiten. Z. B. erscheint es schon energetisch nicht möglich, die 2,7- und 4,2 e-MV-Übergänge oberhalb des 6,7 e-MV-Niveaus anzunehmen, weil dann das oberste Niveau so hoch liegen würde, daß es mit den $\alpha$-Strahlen des Poloniums nicht mehr erreicht werden könnte.

Sucht man trotz der entgegenstehenden Argumente, die oben aufgeführt wurden, nach anderen Prozessen, welche $\gamma$-Strahlen liefern könnten, so denkt man zunächst an die Anregung des $Be^9$ ohne Umwandlung, analog dem Vorgang bei Lithium. Indessen ist die maximale Energie, welche ein $\alpha$-Teilchen des Po bei einem solchen Stoß auf den $Be^9$-Kern übertragen könnte, nur $E_\alpha\, m_{Be}/(m_{Be} + m_\alpha) = 3{,}7$ e-MV, daher kann mindestens die 4,2 e-MV-Linie nicht auf diese Weise gedeutet werden.

Erhebliche Energiebeträge (mindestens 10 e-MV) würden frei werden bei der Vereinigung eines $\alpha$-Teilchens mit einem $Be^9$-Kern zu $C^{13}$. Doch besteht weder experimentell noch theoretisch ein Anlaß, das Vorkommen solcher Prozesse anzunehmen.

Nach allem erscheint also die oben entwickelte Vorstellung über das Zustandekommen des $\gamma$-Spektrums aus Beryllium zur Zeit als die angemessenste.

### *Schlußbemerkungen.*

*9.* Von den hier aufgenommenen Elektronenspektren ist das durch Be + $\alpha$ erzeugte bereits von einigen Autoren nach der Wilsonschen Nebelmethode untersucht worden[1]). Diese Methode hat den großen Vorteil, daß ein eigentlicher Nulleffekt kaum auftritt. Demgegenüber dürfte aber die Schwerfälligkeit der Methode ungünstig ins Gewicht fallen. Bei den erwähnten Nebelkammerversuchen ist die Statistik der Elektronenenergien viel

[1]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. **4**, 494, 1933; J. Chadwick, P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, a. a. O.; F. Koch u. F. Rieder, Wien. Ber. **144** [2a], 331, 1935. — Unter den acht Linien, welche letztere Autoren aus einer Statistik von insgesamt 200 Teilchen ableiten, finden sich zwei, welche zu unserem Spektrum passen (2,6 und 4,2 e-MV).

zu wenig ausgedehnt, als daß sich die wirkliche Struktur des Energiespektrums deutlich hätte zeigen können.

Was die Grundfrage der Spektroskopie der nicht radioaktiv erregten Atomkerne betrifft, so lehren die hier behandelten Beispiele, welche Wege sich hierfür bieten. Man erregt die Spektren künstlich und nimmt sie entweder direkt (z. B. korpuskularspektrometrisch) auf; oder, falls dabei eine Umwandlung mit Teilchenaussendung vor sich geht, geht man den indirekten Weg über das Energiespektrum dieser Teilchen. Im ersten Falle mißt man $\gamma$-Linien, im zweiten $\gamma$-Terme. Diese Terme brauchen nicht notwendig auszureichen, um alle direkt beobachteten Linien einzuordnen, z. B. wenn ein bestimmter Zustand nicht unmittelbar durch die Umwandlung, sondern nur durch nachträgliche Übergänge erreicht wird. Dennoch wird man im allgemeinen die bei der Umwandlung entstehenden Teilchen mit heranziehen müssen, und zwar aus zwei Gründen:

1. Erst aus der Art der Teilchenemission bzw. dem Fehlen einer solchen läßt sich der umgewandelte Kern erkennen, welchem das $\gamma$-Spektrum zugeordnet ist. Dies ist namentlich dann von Wichtigkeit, wenn mehrere verschiedene Kernprozesse nebeneinander hergehen. Hier bieten sich als Mittel für die richtige Zuordnung dar:

a) Vergleich der beiden Spektren selbst.

b) Vergleich der Anregungsbedingungen für Teilchen und $\gamma$-Strahlen, gegebenenfalls für einzelne $\gamma$-Linien.

c) Untersuchung der Koppelung zwischen Teilchen und $\gamma$-Strahlen nach der Koinzidenzmethode.

2. Zur eindeutigen Aufstellung eines Termschemas wird das direkt aufgenommene $\gamma$-Spektrum nicht immer genügen; es kann die Reihenfolge der Stufen zweifelhaft bleiben, wie das Beispiel Be + $\alpha$ zeigt. Solche Mehrdeutigkeiten können unter Umständen dadurch behoben werden, daß man aus dem Teilchenspektrum die Lage einzelner Terme erschließt (was allerdings gerade im Falle Be + $\alpha$ bisher nicht gelingt).

Somit sind beide Methoden, die direkte und die indirekte, aufeinander angewiesen. Eine der Hauptaufgaben wird sein, die Auflösung sowohl der $\gamma$-Spektren als auch der Teilchenspektren weiter zu treiben, um Feinheiten der Struktur zu erkennen und die Energien genauer festlegen zu können.

*Zusammenfassung.* Die Spektren der $\gamma$-Strahlen, welche in Lithium, Fluor und Beryllium durch $\alpha$-Beschießung erregt werden, werden mit dem Korpuskularspektrometer untersucht und diskutiert.

Lithium ergibt mindestens zwei Linien, welche dem Li selbst, wahrscheinlich dem $Li^7$ angehören.

Fluor zeigt eine Linie, welche wahrscheinlich dem $F^{19}$ selbst angehört, und Andeutungen weiterer Linien, welche den Umwandlungsprodukten des Fluors zugeordnet werden könnten.

Beryllium zeigt drei Linien, welche sich mit einigem Vorbehalt bezüglich der Meßgenauigkeit in ein einfaches Termschema einordnen lassen, welches dem Umwandlungsprodukt $C^{12}$ zugehört. Nur eine von diesen drei Linien läßt sich bisher aus dem Energiespektrum der bei der Umwandlung entstehenden Neutronen erschließen.

Die allgemeinen Möglichkeiten einer Spektroskopie der künstlich erregten Atomkerne werden erörtert.

*Heidelberg,* Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, März 1936.

# Über Ultrastrahlungsmessungen in großen Wassertiefen und über die Radioaktivität von Trockenbatterien.

Von **Erich Regener** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1936.)

Der bei Ultrastrahlungsmessungen im Bodensee beobachtete Anstiegseffekt der Restionisation wird auf Emanationsentwicklung aus einer radioaktiven Verunreinigung der in der Apparatur eingebauten Trockenbatterie zurückgeführt. Durch Ausbau der Batterien läßt sich der Effekt beseitigen. Die Methodik der Ultrastrahlungsmessung hinter großen Absorberdicken wird diskutiert.

In einer früheren Mitteilung ist in dieser Zeitschrift[1]) über Messungen der Ultrastrahlung mit einer Ionisationskammer bis zu 231 m Wassertiefe im Bodensee berichtet worden. Gegen die damals gefundene Absorptionskurve der Ultrastrahlung im Wasser konnte der Einwand gemacht werden, daß ihr Verlauf durch eine wechselnde Radioaktivität des Bodenseewassers beeinflußt sein könnte. Eine konstante Radioaktivität des Wassers hätte allerdings nur eine für alle Wassertiefen konstante Zusatzionisation in der Meßkammer geben können, wäre also in der für alle Meßpunkte additiven Restionisation aufgegangen. Bei einer mit der Wassertiefe variierenden Radioaktivität wäre die Absorptionskurve aber verfälscht worden. Bei der 11 mm Eisen betragenden Wandstärke der Bodenseebombe[2]) und bei der sehr geringen Radioaktivität[3]) des Bodenseewassers war der zu erwartende Einfluß zwar gering. Andererseits besteht aber für eine möglichst genaue Erfassung der Absorptionskurve der Ultrastrahlung in großen Wassertiefen ein erhebliches Interesse, da hier nur die härtesten Komponenten der Ultrastrahlung übrig sind. Sowohl die Zusammensetzung wie das Absorptionsgesetz dieser harten Komponenten ist aber noch ganz unzureichend bekannt. Es erscheint deshalb angezeigt, die Meßmethode gegen alle nur denkbaren Einwände sicherzustellen.

Der Einfluß der Radioaktivität des Umgebungswassers auf die in der Bodenseebombe gemessene Ionisation ist durch die Anwendung eines Schutzkessels von 2,5 m Durchmesser ausgeschaltet worden, in dessen Mitte sich die Bombe in einem besonderen, von oben zu öffnenden Rohre befand[4]). Der Kessel war mit Wasser von der Oberfläche des Sees gefüllt.

---

[1]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932. — [2]) = Hochdruckionisationskammer. — [3]) Nach im Institut ausgeführten Messungen. — [4]) Abbildung siehe Phys. ZS. **34**, 309, 1933.

Dieses zwischen der Ionisationskammer und dem Wasser außerhalb des Kessels befindliche Wasser genügte, um die Wirkung einer radioaktiven, aus dem Außenraum kommenden Strahlung abzuschirmen.

Über die mit diesem Schutzkessel in den Jahren 1929/30 angestellten Messungen ist bereits an zwei Stellen vorläufig berichtet worden[1]). Diese Messungen haben ergeben, daß der Einfluß der Radioaktivität des Bodenseewassers so gering ist, daß praktisch die gleiche Absorptionskurve der Ultrastrahlung herauskommt, gleichgültig, ob man mit oder ohne Schutzkessel mißt.

Die in Aussicht gestellte ausführliche Mitteilung sollte Messungen bringen, bei denen die Genauigkeit möglichst hochgetrieben sein sollte, um gerade den untersten Teil der Absorptionskurve möglichst genau zu erfassen. Diese Messungen haben sich sehr lange hinausgezögert, da sie anfangs durch eine Fehlerquelle gestört wurden, deren Aufdeckung sehr viel Zeit gekostet hat. Die Mitteilung der neuen, wesentlich genaueren Absorptionskurve, die in ihrem untersten Teile noch härtere Komponenten andeutet, als sie früher festgestellt werden konnten, wird in Kürze durch F. Weischedel erfolgen. An dieser Stelle sei nur die erwähnte Störungsquelle behandelt. Sie besteht in einer Radioaktivität der in der Nähe des Elektrometers befindlichen Trockenbatterie. Die dadurch bewirkte Störung dürfte nicht nur für genaue Ultrastrahlungsmessungen, sondern auch in anderen Fällen eine Rolle spielen, bei denen kleinste Ionisationswirkungen gemessen werden müssen.

Bereits früher[2]) ist auf den merkwürdigen Anstiegseffekt hingewiesen worden, der mit der Bodenseebombe in größeren Wassertiefen beobachtet wurde. Im Verlauf der etwa zwei Tage dauernden Messung steigt die Ionisation um etwa 0,1 Volt/Stunde[3]) an, bei einer Gesamtionisation von etwa 1 Volt/Stunde, wie sie in Tiefen über 150 m gemessen wurde, also um ganze 10%. Wurde der Apparat dann aus der Tiefe hochgeholt, die Kappe über dem Elektrometer zwecks Plattenwechsel usw. geöffnet und der Apparat wieder versenkt, so ergab sich wieder die anfangs beobachtete Ionisation, um in 2 Tagen erneut wieder um etwa 0,1 Volt/Stunde anzusteigen.

Bei den späteren Messungen, bei denen zwecks Erhöhung der Genauigkeit die einzelnen Registrierungen noch länger ausgedehnt wurden, zeigte

---

[1]) E. Regener, Naturwissensch. **19**, 177, 1931 (Nature 14. Februar 1931); Phys. ZS. **34**, 306, 1933. — [2]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 445, 1932. — [3]) 1 Volt/Stunde entspricht in der alten Bodenseebombe sehr nahe einer Ionisation von 1 Ionenpaar im $cm^3$ und in der Sekunde.

sich der Effekt noch stärker. Fig. 1 (obere Kurve) zeigt eine Registrierung aus 230 m Wassertiefe, die in 3 Tagen einen Anstiegseffekt von 20% aufweist. Bei diesen längeren Registrierungen zeigte sich auch der Anstiegseffekt von wechselnder Größe, von zunächst undurchsichtigen Umständen abhängig.

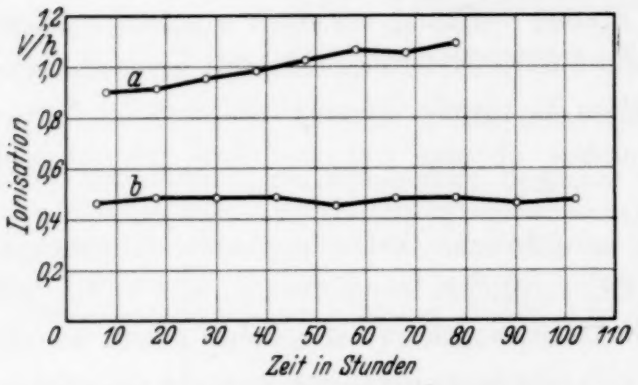



Fig. 1. Obere Kurve (*a*): Ionisationsstrom in der alten Bodenseebombe in 230 m Wassertiefe *mit* eingebauten Trockenbatterien. Untere Kurve (*b*): Dasselbe nach Ausbau der Batterien.

Die Ionisation von 0,9 Volt/Stunde, die in 230 m Wassertiefe beobachtet wurde, bestand nur zum kleineren Teile aus Ultrastrahlungsionisation, zum größeren Teile aus Restionisation, von der Eigenaktivität der Ionisationskammer, des Elektrometers und des Inneren des Schutzkessels herrührend. Der Anstiegseffekt bedeutet eine Vergrößerung der Umgebungsstrahlung, und da sich nach Öffnen der Apparatur wieder die ursprüngliche Ionisation einstellte, wurde der Anstiegseffekt auf Emanationsentwicklung zurückgeführt.

Es hat sehr langwierige Versuche erfordert, bis die Quelle dieser Emanationsentwicklung gefunden war. Wiederholtes Auseinandernehmen des Elektrometers, Abschmirgeln aller Oberflächen, Neuanstrich des Inneren des Schutzkessels, Auswechseln des Trockenmittels des Elektrometers und ähnliches führte nicht zum Ziele. Schließlich wurde dann die Störungsquelle in den beiden zur Speisung der Elektrometerlampe dienenden Taschenlampenbatterien[1]) gefunden, die im Deckel des Gehäuses untergebracht waren, der das Elektrometer luftdicht gegen außen abschloß.

Die Radioaktivität solcher Batterien konnte durch Messungen nachgewiesen werden, die Erich Mayer im Institut ausgeführt hat. Die Messung geschah in einem Plattenkondensator von etwa 4 Liter wirksamem Volumen und angeschlossenem Quadrantelektrometer nach der Auflademethode. Die ziemlich hohe Restionisation des Kondensators betrug 40 bis 45 Ionenpaare/cm$^3$ sec. Außer der Umgebungsstrahlung war also eine kleine radioaktive Verseuchung des Kondensators da. Wurden in die Meßkammer 20 Elemente einer Pertrix-Anodenbatterie hereingebracht, so zeigte sich

[1]) Vom Typus: Zink—Elektrolyt—Braunstein—Kohle.

ein Anwachsen des Ionisationsstromes in 1 bis 2 Wochen um das Doppelte und zwar sowohl für die Elemente mit (Fig. 2) wie ohne (Fig. 3) äußere Vergußmasse. Mannesmann-Batterien zeigten einen ähnlichen Effekt. Die in Fig. 2 eingezeichnete berechnete Kurve entspricht der Annahme, daß es sich um Entwicklung von Radiumemanation aus den Trockenbatterien handelt. Wie man sieht, stimmt die beobachtete Kurve mit der berechneten

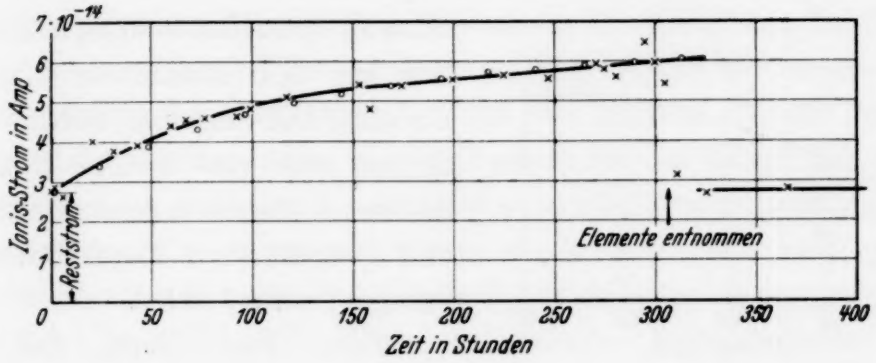



Fig. 2.

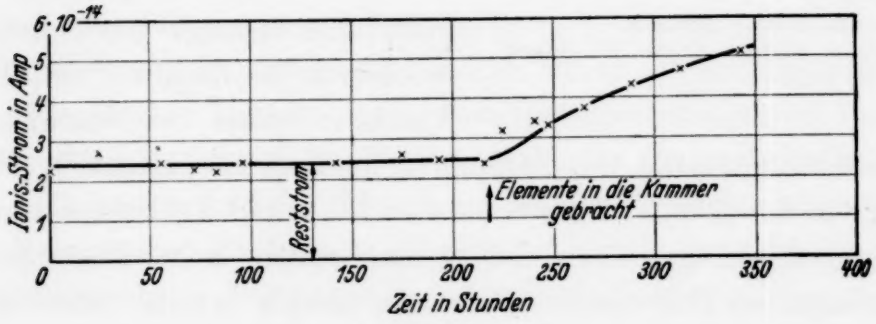



Fig. 3.

Fig. 2 und Fig. 3. Emanationsentwicklung von Trockenbatterien (nach Erich Mayer).

gut überein. Man muß also mit einer Verunreinigung durch Radium bei den Trockenbatterien rechnen. Zur Frage, auf welchen Bestandteil der Batterien diese radioaktive Verseuchung zurückzuführen ist, hat Erich Mayer Messungen gemacht, die in Fig. 4 wiedergegeben sind. Danach steckt die Radioaktivität nicht in den Zinkmänteln und Kohlenstiften, sondern in der im wesentlichen aus Braunstein bestehenden Depolarisatormasse.

Untersuchungen mit dem *Zählrohr* über die Radioaktivität der Trockenbatterien hat L. Bisang im Institut angestellt. Hier zeigt sich ein Effekt schon, wenn ein größeres Zählrohr, gegen die Umgebungsstrahlung durch Bleipanzer einigermaßen abgeschirmt, mit Anodenbatterien innerhalb des Bleischutzes umgeben wird. Je nach der Größe des Zählrohres und der sonstigen räumlichen Anordnung erhält man Erhöhungen der Impulszahl

in der Zeiteinheit von 15 bis 30%, wenn das Zählrohr mit vier Anodenbatterien umstellt wird. Es ist anzunehmen, daß es sich hier nicht oder nur zum kleinsten Teile um die Wirkung der Emanation handelt (dieselbe konnte aus der nicht luftdicht verschlossenen Apparatur hinausdiffundieren), sondern daß hierbei hauptsächlich die aus dem Inneren der Batterien kommenden $\gamma$-Strahlen wirken. Auch mit dem Zählrohr zeigt sich, daß die radioaktive Verunreinigung aus dem Depolarisator kommt, und zwar, wie Bisang feststellen konnte, hauptsächlich aus dem Braunstein und dem Graphit. Die einzelnen Sorten davon zeigten eine verschiedene Aktivität. Aber auch chemisch reiner Braunstein und Graphit (von Merck-Darmstadt bezogen) waren aktiv.

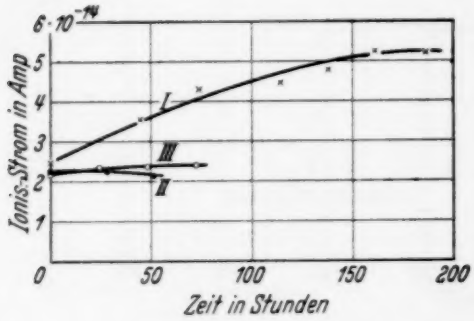



Fig. 4.
Depolarisatormasse allein (20 Elemente): Kurve I.
Kohlenstifte allein: Kurve II.
Zinkmäntel allein: Kurve III (nach E. Mayer).

Diese Feststellung, daß auch Zählrohre auf die Radioaktivität der Trockenbatterien ansprechen, klärt auch eine anfangs merkwürdig erscheinende Beobachtung auf, die der Verfasser früher bei Messungen der Ultrastrahlungsintensität mit Zählrohren im Bodensee machte[1]). Hierbei ergab sich in der größten Wassertiefe von 235 m mit Zählrohren von etwa 5 cm Durchmesser und 25 cm Länge eine relativ hohe Restimpulszahl von 374 Impulsen/Halbstunde. Es wurde damals bereits vermutet, daß diese hohe Impulszahl von radioaktiven Verunreinigungen in der unmittelbaren Umgebung der Zählrohre herrührte. Denn als das Zählrohr mit einer 1 cm dicken Schicht aus altem Blei umgeben wurde, ging der Restwert von 374 auf 247 Impulse/Halbstunde zurück. Jetzt klärt sich diese Erscheinung dahin auf, daß die Quelle für diese hohe Umgebungsradioaktivität in der Anodenbatterie von 1400 Volt zu suchen ist, die unmittelbar unter dem Zählrohr aufgebaut war.

Die Beseitigung der Störungsquelle bei den Messungen mit der Bodenseebombe geschah in der Weise, daß die zur Speisung der Elektrometerlampe nötigen zwei Taschenlampenbatterien aus dem Verschlußdeckel des Elektrometergehäuses ausgebaut wurden. Sie wurden in einem besonderen Eisenkasten luftdicht verschlossen außerhalb und oberhalb der ganzen Bodenseebombe im Kessel angebracht und durch Blei gegen das

[1]) E. Regener, Naturwissensch. **19**, 177, 1931.

Elektrometer geschützt[1]). Der Erfolg der Maßnahme war ausgezeichnet. Wie die untere Kurve in Fig. 1 (S. 288) zeigt, blieb der gemessene, zum größten Teil aus Restionisation bestehende Strom (ein kleiner, noch nicht genau bestimmter Bruchteil ist Ultrastrahlung), von statistischen Schwankungen abgesehen (vielleicht sind auch Schwankungen des Ultrastrahlungsanteils dabei), vollkommen konstant. Der Reststrom ist auch wesentlich kleiner als früher (die sonstigen Bedingungen der Messung waren annähernd die gleichen), doch ist dies nur zum Teil auf das Herausbringen der Trockenbatterien, zum größeren Teile auf eine neue Bearbeitung der Innenwand der Ionisationskammer zurückzuführen. Eine neu gebaute größere Bodenseebombe, bei der von vornherein die Trockenbatterien außerhalb des Elektrometergehäuses angebracht und auch sonst unsere Erfahrungen im Bau solcher Ionisationskammern angewandt waren, zeigte eine noch kleinere Restionisation, nämlich nur etwa $^1/_{200}$ des an der Oberfläche des Sees gefundenen Wertes der Ultrastrahlung[2]). Wegen des fehlenden Anstiegseffektes kommt den neuen mit diesem Instrument angestellten Absorptionsmessungen der Ultrastrahlung, über die F. Weischedel demnächst berichten wird, eine wesentlich vergrößerte Genauigkeit zu.

Die beschriebenen Erfahrungen zeigen erneut die Empfindlichkeit der von uns ausgebauten Methode für Ultrastrahlungsmessungen bei Messungen mit versenkten Apparaten im Wasser. Auch für die beabsichtigten Messungen hinter noch größeren Absorberschichten wird daher diese Methode beibehalten werden. Eine zweite Möglichkeit besteht für solche Messungen in tiefen Bergwerken. Wir haben diese Möglichkeit fallen gelassen, nachdem A. Ehmert und F. Weischedel im vorigen Jahre mit einem Ballonelektrometer orientierende Messungen im Kalibergwerk in Buggingen in Baden 800 m unter Tage angestellt haben[3]). Selbst in einem Steinsalzstollen, in dem die natürliche Radioaktivität gering sein sollte, ergab sich in 800 m Tiefe eine

[1]) Nicht eingekapselte und durch Blei geschützte Batterien geben einen Anstiegseffekt, besonders wenn sie in größerer Zahl verwendet werden. So ergaben drei 100 Volt-Anodenbatterien, im Innern des Schutzkessels auf die luftdicht verschlossene Bodenseebombe aufgesetzt, schon nach wenigen Stunden eine starke Störung. — [2]) Es sei darauf hingewiesen, daß es keinen Sinn hat, die Restionisation ihrem absoluten Werte nach, beispielsweise in Ionenpaaren pro $cm^3 \cdot sec$, anzugeben. Dieser Wert hängt von sehr vielen zufälligen Umständen, von der Größe der Ionisationskammer, Druck des Füllgases und anderem ab. Für die Genauigkeit der Ultrastrahlungsmessungen ist das Verhältnis der Restionisation zu der zu messenden Größe, der Ultrastrahlung, maßgebend. Die Restionisation wird also am besten in Bruchteilen eines Normalwertes der Ultrastrahlung, z. B. ihrer Intensität an der Erdoberfläche oder in einer bestimmten Höhe, angegeben. — [3]) Der Gewerkschaft *Buggingen* sei für die entgegenkommende Hilfe bei diesen Messungen herzlich gedankt.

fünfmal so große Ionisation wie in 230 m Wassertiefe im Bodensee. Die Umgebungsstrahlung ist also auch an einer günstigen Stelle im Bergwerk ungleich höher als in unserer Apparatur. Da schon im Bodensee in 230 m Tiefe die Ultrastrahlungsionisation auch in sehr guten Apparaten nur einen Bruchteil der Restionisation beträgt, sind die Verhältnisse im Bergwerk für Ultrastrahlungsmessungen wesentlich ungünstiger. Versucht man im Bergwerk die Umgebungsstrahlung durch dicke Bleipanzer abzuschirmen, so treten neue Schwierigkeiten auf, wenn beim notwendigen Öffnen der Apparatur zwecks Plattenwechsel und ähnlichem Emanation aus der Umgebung in die Nähe des Elektrometers kommt[1]). Durch Anwendung der Koinzidenzmethode mit Zählrohren läßt sich zwar der Einfluß der Umgebungsstrahlung im wesentlichen ausschalten. Aber auch hierfür ist die Versenkmethode bequemer und zudem für die Aufnahme der Absorptionskurve genauer, da die Schichtdicke des Absorbermediums viel besser zu bestimmen ist als im Bergwerk[2])[3]).

Für Unterstützung der Arbeit sei bestens gedankt: der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Vereinigung von Freunden und der Robert-Bosch-Stiftung der Technischen Hochschule Stuttgart. Den Herren Erich Mayer und L. Bisang danke ich für die Ausführung der im Text erwähnten Messungen.

*Stuttgart*, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) Vgl. dazu die Schwierigkeiten, die Corlin bei den Messungen in einem nordschwedischen Bergwerk hatte. A. Corlin, Annals of the Observatory of Lund Nr. 4. — [2]) Solche Messungen sind zur Zeit von A. Ehmert im Gange. — [3]) Auch Messungen über künstliche Radioaktivität, wie sie von M. Pahl und R. Hosemann (Naturwissensch. **23**, 318, 1935) gleichfalls im Bergwerk Buggingen versucht worden sind, lassen sich im tiefen Wasser günstiger ausführen.

# Das *C*-System des Bariumhydrids.

Von **G. W. Funke** und **B. Grundström** in Stockholm.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1936.)

Zwei neue Banden 0—0 und 1—1 des *C*-Systems in BaH sind jetzt analysiert worden, wodurch es möglich wird, die Prädissoziation in BaH in mehreren Einzelheiten zu studieren. In dem *C*-Term liegt ein Grenzfall der Prädissoziation vor, wo der strahlungslose Zerfall so schwach ist, daß die Bandenlinien in Absorption fast unverbreitert und in Emission erst nach sehr langen Expositionszeiten hervortreten. Die Terme $^1D$ und $^3D$ liegen im Ba-Atom tiefer als $^3P$, wodurch die Vorgänge bei der Prädissoziation komplizierter werden als bei CaH und SrH.

In einer vorangehenden Untersuchung über die Bandenspektren der Erdalkalihydride wurde ein Bericht über die $1 \leftarrow 0$- und $2 \leftarrow 1$-Banden bei $\lambda$ 4014, 4000 des sogenannten *C*-Systems ($C, {}^2\Sigma - N\,{}^2\Sigma$) gegeben[1]). Diese Banden haben einen regelmäßigen Serienverlauf und treten nur in Absorption auf. Außerdem wurde in einem Nachtrag das Vorhandensein einer $0 \leftarrow 0$-Absorptionsbande ($\lambda$ 4228) mit starken Frequenzstörungen und einer $1 - 1$-Bande bei $\lambda$ 4201 erwähnt. Die letztere Bande erhalten wir sowohl in Emission als auch in Absorption. Bei $\lambda$ 4440 liegt noch eine Absorptionsbande, die wir als $0 \leftarrow 1$ deuten. Sie ist jedoch so schwach, daß wir sie nicht haben messen können. Mit Hilfe der jetzt bekannten Banden des *C*-Systems (Fig. 1) wird es möglich, die Vorgänge bei der Prädissoziation des *C*-Terms in BaH in mehreren Einzelheiten zu untersuchen.

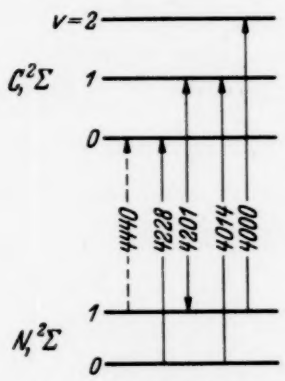



**Fig. 1. Die Banden des *C*-Systems in BaH.**

*Die Absorptionsuntersuchung der* $0 - 0$- *und* $1 - 1$-*Banden.* Die $0 - 0$-Bande (Fig. 2a) wurde mit einem vorher beschriebenen Vakuumofen[2]) aufgenommen. Die Versuchsbedingungen waren dabei genau dieselben wie bei der Aufnahme der $1 - 0$- und $2 - 1$-Banden. Die Absorptionsstärke der $0 - 0$-Bande ist außerordentlich groß im Vergleich zu allen anderen Banden des *C*-Systems von BaH. Die Rotationsanalyse der $0 - 0$-Bande ist mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen des Normal-

[1]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **99**, 595, 1936. Diese Untersuchung wird im folgenden mit I bezeichnet. — [2]) B. Grundström, ebenda **95**, 574, 1935.

zustandes[1]) ausgeführt worden (Tabelle 1). Um die Lagen der gestörten Terme besser übersehen zu können, wollen wir bei dieser Analyse auch eine graphische Darstellung der Rotationsterme benutzen (vgl. Fig. 3). Aus der Fig. 2 geht hervor, daß die Linien $R\,(14)$ bis $R\,(17)$ und die entsprechenden $P$-Linien einen ungestörten Verlauf haben. Mit Hilfe eines aus den Niveaus $v' = 1$ und $v' = 2$ extrapolierten $D_0$-Wertes ($D_0 \sim -10^{-5}$) können wir dann einen $B_0$-Wert = 3,53 berechnen. Eine Extrapolierung des $B_0$-Wertes aus $B_1$ und $B_2$ ergibt 3,52. Wir erhalten demnach die folgende Darstellung der Rotationsterme in $v = 0$:

$$T'_{\text{ber}}(K) = \nu_0 + 3{,}53 \cdot K\,(K+1) - 10^{-5}\,[K \cdot (K+1)]^2. \qquad (1)$$

Aus den Lagen der ungestörten Terme $T'\,(15)$ bis $T'\,(18)$ können wir dann auch nach einem $\nu_0$-Wert = 23702,1 $\text{cm}^{-1}$ extrapolieren. Die aus der obigen Formel berechneten Rotationsterme sind in der Tabelle 2 als $T'_{\text{ber}}$ eingetragen worden. Die Differenzen $T'_{\text{beob}}(K) - T'_{\text{ber}}(K)$ sind in Fig. 3 nach $K$ eingetragen worden. Die Rotationsterme in dem $C$-Zustande des Ca D sind schon vorher nach einer ähnlichen Methode behandelt worden[2]). Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen den $D$-Termen des Ba H und des Ca D zu ermöglichen, sind auch dieselben Differenzen bei Ca D in der Fig. 3 mitgenommen worden. Es ist uns dabei auch gelungen, einige neue Linien der $C$-Bande des Ca D einzuordnen. Diese Linien sind in der Tabelle 3 wiederzufinden.

Aus der Fig. 3 geht hervor, daß sowohl bei Ca D als auch bei Ba H fünf Störungsgebiete vorhanden sind, die sich in der Nähe von $K' = 5$, 11, 14, 17 und 20 (Ca D) und $K' = 3$, 6, 9, 12 und 20 (Ba H) befinden. Die Störungen äußern sich nicht nur in einer Verschiebung der Linien, sondern auch darin, daß mehrere Dublette auftreten. Die Abstände dieser Dublette betragen maximal etwa 40 $\text{cm}^{-1}$.

In der Untersuchung I wurde ein Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Frequenzstörungen und der Dichte der einander störenden Energieniveaus nachgewiesen. Je kleiner die $B$-Werte sind, um so häufiger kommen die Störungen vor. Diese Ergebnisse wurden dabei aus einem Vergleich zwischen den Störungen in mehreren Hydridspektren gefunden. Weil die Störungen in Ca D und Ba H besonders häufig vorkommen, können wir hier etwa dieselbe Erscheinung in ein und derselben Rotationstermfolge studieren. Aus der Fig. 3 lassen sich somit die folgenden Eigenschaften des Störungsverlaufs ablesen:

---

[1]) A. Schaafsma, ZS. f. Phys. **74**, 254, 1932; W. R. Fredrickson u. W. W. Watson, Phys. Rev. **39**, 753, 1932; G. W. Funke, ZS. f. Phys. **84**, 610, 1933. — [2]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **97**, 171, 1935.

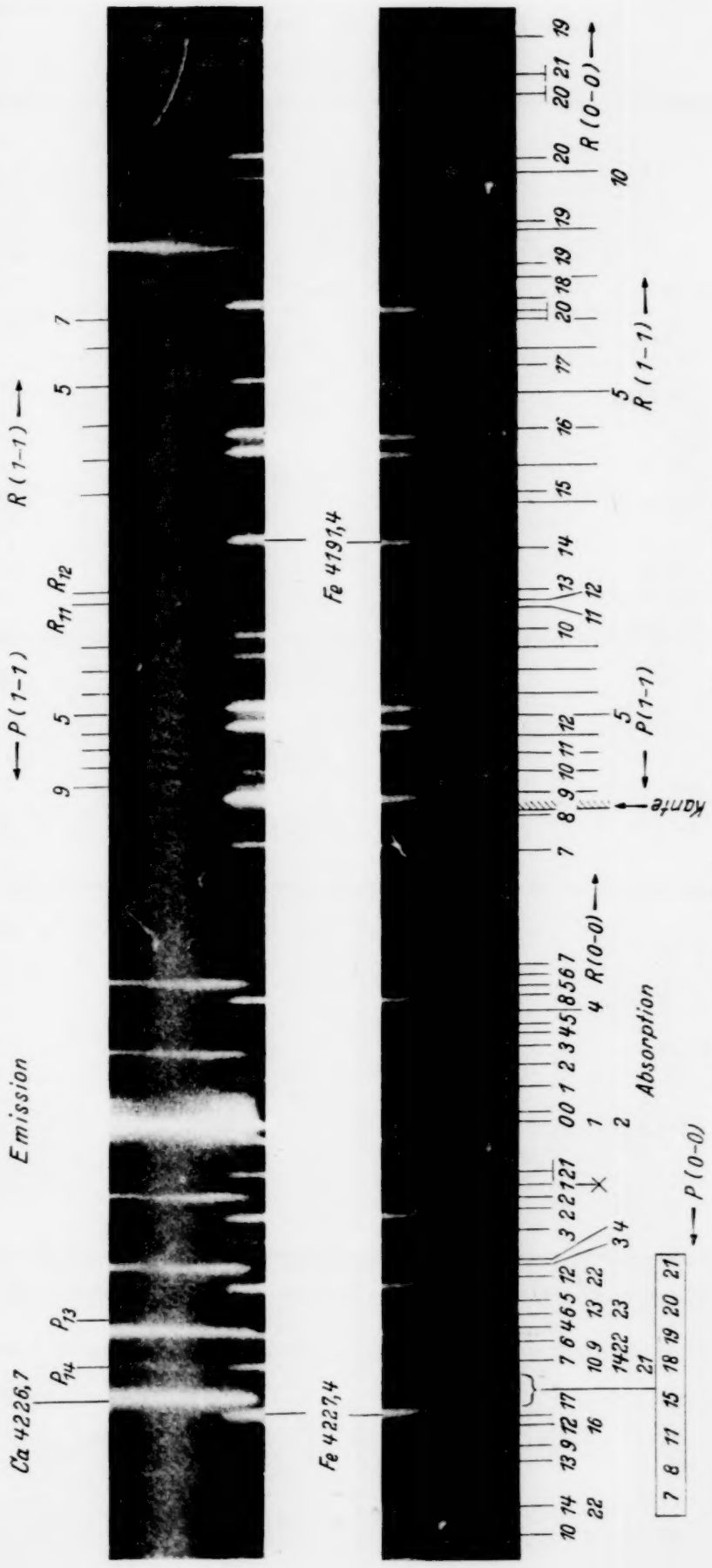



Fig. 2. Die 0—0- und 1—1-Banden des *C*-Systems in Ba H.

Tabelle 1. $\nu$-Werte der Bandenlinien.

a) Absorptionsbanden.

| K | 0 — 0 | | K | 0 — 0 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | P | R | | P | R |
| 0 | | 23715,2 ü<br>717,5 | 12 | 645,5 ü<br>678,6 | 805,6<br>838,3 |
| 1 | 23701,2 | 715,2 ü<br>723,8 | 13 | 637,0<br>671,0 ü | 840,7 |
| 2 | 695,4<br>697,7 | 715,2 ü<br>729,1 | 14 | 627,3 ü<br>660,1 ü | 850,2 |
| 3 | 681,9<br>690,4 | 733,9 | 15 | Kante | 863,9 |
| | | | 16 | 645,5 ü | 878,6 |
| 4 | 667,8<br>683,2 | 738,3<br>743,8 | 17 | 646,8 | 893,3 |
| | | | 18 | Kante | 909,2 |
| 5 | 673,8 | 741,0<br>748,0 | 19 | Kante | 917,8<br>927,8<br>971,3 |
| 6 | 664,9 ü<br>670,3 | 750,7 | | | 906,8 |
| 7 | 660,1 ü<br>Kante | 752,7<br>778,8 | 20 | Kante | 943,0<br>958,0 |
| 8 | Kante | 746,2<br>787,5 | 21 | Kante<br>660,1 ü<br>704,2 | 962,4 |
| 9 | 639,8 ü<br>664,9 ü | 793,1 | | 627,3 ü | |
| 10 | 619,1 ü<br>660,1 ü | 798,2<br>831,4 | 22 | 664,1 ü<br>678,6 ü | |
| 11 | Kante | 802,2<br>836,6 | 23 | 671,0 ü | |

| K | 1 — 0 | | K | 1 — 0 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | P | R | | P | R |
| 0 | | 24985,2 | 8 | 32,2 | 51,8 |
| 1 | 24974,8 | 92,6 | 9 | 27,4 | 60,5<br>62,0 |
| 2 | 66,7 | 25000,6 | | | |
| 3 | 59,4 | 07,8 | 10 | 25,6 | 68,7<br>71,5 |
| 4 | 53,3 | 16,3 | | | |
| 5 | 47,8 | 24,6 | 11 | 21,0 | 78,2<br>81,9 |
| 6 | 42,7 | 32,5 | | | |
| 7 | 37,2 | 40,9 | 12 | 17,0 | 91,6 |

| K | 1 — 1 | | K | 1 — 1 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | P | R | | P | R |
| 0 | | 23847,6 | 7 | 02,2 ü | ü |
| 1 | 23831,4 ü | 53,2 | 8 | 798,2 ü | 915,4 |
| 2 | 26,7 | 61,3 | 9 | 93,1 ü | ü |
| 3 | 20,0 | 69,6 | 10 | 90,0 | 39,0 |
| 4 | 15,3 | 78,6 ü | 11 | 90,0 | K |
| 5 | 11,0 | 87,4 | 12 | 90,0 | |
| 6 | 05,6 ü | 96,6 | | | |

| $K$ | 2 − 1 $R$ | $K$ | 2 − 1 $R$ | $K$ | 2 − 1 $R$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 25190,0 | 18 | 46,1 | 23 | 25308,0 |
| 14 | 200,0 | 19 | 57,7 | 24 | 20,1 |
| 15 | 11,1 | 20 | 69,7 | 25 | 37,0 |
| 16 | 23,5 | 21 | 82,8 | | |
| 17 | 34,2 | 22 | 94,5 | | |

b) Emissionsbande.

| $K$ | 1 − 1 | | $K$ | 1 − 1 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $P$ | $R$ | | $P$ | $R$ |
| 0 | | | 5 | 10,2 | 86,8 |
| 1 | | 23853,8 | 6 | 06,0 | 96,3 |
| 2 | 23826,5 | 61,7 | 7 | 02,1 | 23905,5 |
| 3 | 20,7 | 69,3 | 8 | 23798,4 | |
| 4 | 15,6 | 78,1 | 9 | 94,1 | |

Tabelle 2.

| $K$ | $T'_{beob}$ | $T'_{ber}$ | Differenz | $K$ | $T'_{beob}$ | $T'_{ber}$ | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 23707,9 | 23702,1 | + 5,8 | 11 | 165,2 | 167,9 | − 2,7 |
| 1 | 715,2 | 709,2 | + 6,0 | | 198,4 | | + 30,5 |
| | 717,5 | | + 8,3 | 12 | 242,5 | 252,6 | − 10,1 |
| 2 | 721,9 | 723,3 | − 1,4 | | 276,9 | | + 24,3 |
| | 730,5 | | + 7,2 | 13 | 325,3 | 344,3 | − 19,0 |
| 3 | 735,3 | 744,4 | − 9,1 | | 358,0 | | + 13,7 |
| | 749,2 | | + 4,8 | 14 | 446,8 | 443,0 | + 3,8 |
| 4 | 774,2 | 772,7 | + 1,5 | 15 | 548,6 | 548,7 | − 0,1 |
| 5 | 805,1 | 808,0 | − 2,9 | 16 | 661,6 | 661,5 | + 0,1 |
| | 810,6 | | + 2,6 | 17 | 781,4 | 781,2 | + 0,2 |
| 6 | 841,5 | 850,4 | − 8,9 | 18 | 908,1 | 908,2 | − 0,1 |
| | 848,5 | | − 1,9 | 19 | 25041,7 | 25042,1 | − 0,4 |
| 7 | 891,0 | 899,8 | − 8,8 | 20 | 174,9 | 182,9 | − 8,0 |
| 8 | 940,1 | 956,3 | − 16,2 | | 184,9 | | + 2,0 |
| | 966,2 | | + 9,9 | | 228,4 | | + 45,5 |
| 9 | 986,6 | 24019,8 | − 33,2 | 21 | 294,0 | 330,9 | − 36,9 |
| | 24027,9 | | + 8,1 | | 330,2 | | − 0,7 |
| 10 | 093,8 | 090,3 | + 3,5 | | 345,2 | | + 14,3 |
| | | | | 22 | 486,5 | 485,7 | + 0,8 |

Tabelle 3. Neue Linien der *C*-Bande des CaD.

| $K$ | $R$ | $P$ | $K$ | $R$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 28412,96 | | 17 | | 330,45 |
| 11 | | 28321,99 | 18 | 472,72 | 296,09 |
| 12 | 448,79 | | | 484,38 | |
| 14 | 415,42 | 332,27 | 20 | | 305,88 |
| 15 | 472,19 | | | | 317,53 |
| 16 | 446,42 | 281,90 | | | |

Die größte Anzahl der Störungen tritt in BaH bei den tiefsten $K$-Werten auf, weil die Abstände zwischen zwei aufeinander folgenden Termen ($\sim B \cdot K$) hier am kleinsten sind. Wir können jedoch hier keine Regel aufstellen, die für alle Einzelheiten gültig ist, weil wir die Lagen der Niveaus in denjenigen Termen, die die Störungen in dem $C$-Term verursacht haben, nicht kennen. Bei CaD liegen z. B. entgegengesetzte Verhältnisse vor. Im allgemeinen würde man jedoch erwarten, daß die Frequenzstörungen am häufigsten bei niedrigen $K$-Werten auftreten. Es ist aber zu bemerken, daß die Frequenzstörungen in den $C$-Termen der Erdalkalihydride viel häufiger vorkommen als bei allen anderen Termen dieser Hydride. Diejenigen Rotationsterme, die die Störungen der $C$-Terme verursachen, gehören zu den hoch aktivierten und eng zusammengedrängten Kernschwingungsniveaus der Zustände $D$, $E$, $B$ und $A$; sie müssen daher in diesem Gebiete viel dichter liegen als bei den niedrigen Kernschwingungsniveaus derselben Zustände. Außerdem ist zu beachten, daß die Potentialkurven der $C$- und $D$-Terme einander überschneiden, wodurch die Resonanzwirkung zwischen diesen Termen erheblich erleichtert wird. Es ist daher anzunehmen, daß die Frequenzstörungen in dem $C$-Term größtenteils von dem $D$-Term verursacht sind. Von großer Bedeutung ist auch, daß die Neigung der einzelnen Kurvenstücke mit wachsender $K$-Zahl immer stärker wird. Eine Störung bei niedrigen $K$-Zahlen macht sich auch in einer längeren Rotationstermfolge bemerkbar als bei höheren $K$-Werten, was dadurch erklärt wird, daß die einander störenden Niveaus sich bei niedrigen $K$-Werten langsamer voneinander entfernen als bei höheren $K$-Werten. Schließlich ist auch ein deutlicher Zuwachs der Störungsbeträge mit der $K$-Zahl zu bemerken. Als eine Zusammenfassung können wir also aussprechen: Bei niedrigen Rotationszahlen treten schwache Störungen in langen Termfolgen auf, bei hohen Rotationszahlen setzen die Störungen schroff mit großen Beträgen ein.

Die Rotationsanalyse der 0—0-Bande in BaH wird dadurch erheblich erschwert, daß die $P$-Linien wegen der starken Frequenzstörungen vollkommen unregelmäßig untereinander liegen. Die $P$-Linien sind auch, in Analogie mit der ähnlich gebauten $C$-Bande des SrH[1]), in der Bandenkante zusammengedrängt. Dazu kommt eine Überlagerung der Ca-Linie 4227 (Ca kommt als Verunreinigung im Ba-Metall vor), wodurch die Bandenstruktur in der Kante ganz verwischt wird. Diese Frequenzstörungen und Überlagerungen bewirken, daß die Einordnung für einzelne Linien nicht als ganz eindeutig anzusehen ist. Die rotverschobenen Komponenten der

[1]) W. W. Watson, Phys. Rev. **48**, 602, 1935.

Linien $R(10)$, $R(11)$ und $R(12)$ können z. B. ebenso gut in der entgegengesetzten Ordnung numeriert werden, denn es gibt auch Linien in der Nähe der $P$-Kante, die der letztgenannten Einordnung entsprechen, d. h. die Forderungen an richtigen Kombinationsdifferenzen des Normalzustandes erfüllen. Die in der Tabelle 1 und Fig. 2 gegebene Einordnung muß jedoch in großen Zügen richtig sein, weil die beobachteten Terme sich ziemlich gleichmäßig um die berechneten Terme gruppieren (vgl. Fig. 3). Wir

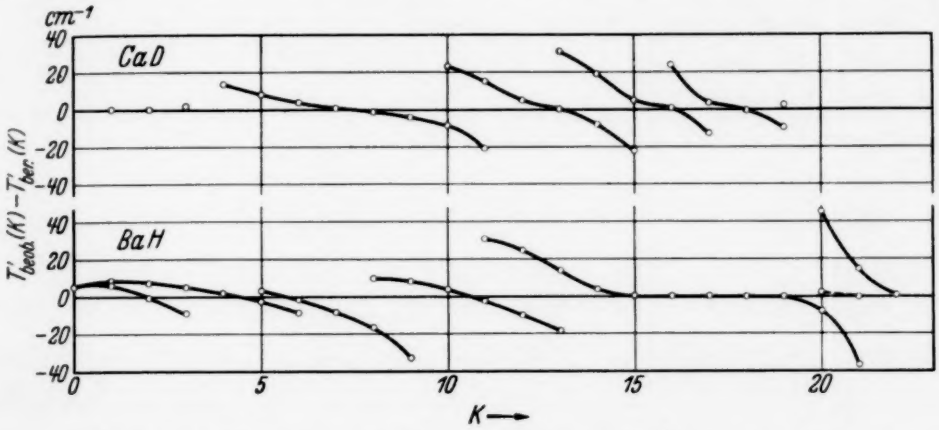



**Fig. 3. Abweichungen zwischen beobachteten $T'_{beob}$- und berechneten $T'_{ber}$-Rotationstermen (Tab. 2) des $C$-Zustandes in BaH und CaD.**

müssen in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß $P(1)$ kaum für die ganze Intensität der starken Linie bei $\lambda$ 4218,1 (in Fig. 2 mit einem Kreuz bezeichnet) verantwortlich sein kann. Diese Linie ist daher wahrscheinlich zum Teil als eine Verunreinigung zu deuten.

Die Serien der 0—0-Bande können bis $R(21)$ und $P(23)$ verfolgt werden, wo ein ausgeprägter Intensitätsabfall eintritt. Diese Linien kombinieren mit dem Rotationsniveau $T'(22)$, das etwa 1780 $cm^{-1}$ über dem Kernschwingungsniveau $v' = 0$ des $C$-Terms liegt. In der 1—0-Bande wurde ein ähnlicher Intensitätsabfall bei $R(10)$ und $P(12)$ gefunden (I). Das entsprechende Rotationsniveau $T'(11)$ in $v' = 1$ liegt 1730 $cm^{-1}$ über $v' = 0$. Auch die Linien der 1—1-Bande können in Absorption bis $R(10)$ und $R(12)$ verfolgt werden (vgl. Fig. 2). Der Intensitätsabfall der Banden 0—0, 1—1 und 1—0 tritt also bei Linien ein, welche mit Rotationsniveaus kombinieren, die in derselben Höhe liegen. Die Linien dieser Banden können aber nach noch höheren Rotationszahlen ($K' > 22$ in $v' = 0$ und $K' > 11$ in $v' = 1$) verfolgt werden, obgleich sie in diesen Gebieten sowohl verbreitert als auch geschwächt sind. Dies ist besonders deutlich in der 1—0-Bande zu sehen (I), wo die Linien ohne Überlagerungen wiederzufinden sind. In der Untersuchung (I) wurde auch gefunden, daß die Linien der 2—1-Bande erst mit $R(13)$ und $P(15)$ anfangen. Das

obere Niveau dieser zwei Linien liegt etwa 3220 $cm^{-1}$ über $v' = 0$. Wir können also feststellen, daß diejenigen Rotationsniveaus, die zwischen $\sim 1800$ und $\sim 3200$ $cm^{-1}$ über dem Kernschwingungsniveau $v' = 0$ liegen, so stark verbreitert sind, daß die zugehörigen Absorptionslinien entweder sehr diffus sind, oder auch überhaupt nicht hervortreten können.

Die Intensitätsverteilung in der 0—0-Bande ist auch sehr anomal. Aus dem Spektrogramm (Fig. 2) geht hervor, daß diejenigen Linien, die die stärksten Frequenzstörungen aufzeigen, im allgemeinen auch eine wesentlich größere Intensität haben als die Linien $R$ (14) bis $R$ (17), die nicht verschoben sind. Wir wollen später auf diese Intensitätsfragen zurückkommen.

*Die Emissionsuntersuchungen der* 0—0- *und* 1—1-*Banden.* Es sind auch Emissionsversuche über BaH angestellt worden, um zu prüfen, ob die jetzt beschriebenen Absorptionsbanden auch in Emission auftreten. Als Lichtquelle wurde dabei ein Bogen benutzt, dessen untere und positive Elektrode aus Ba-Metall in einer Eisenschale bestand. Um dem Flackern des Lichtbogens zu entgehen, wurde eine kleine Kugel aus Wolfram und Thoriumoxyd als Kathode benutzt[1]). Man bekommt dadurch einen sehr ruhigen Lichtbogen. Der Bogen brannte in Wasserstoff von etwa 150 mm Druck und wurde mit einer Stromstärke von $\sim 4$ Amp. betrieben. Mit dieser Lichtquelle wurde das Spektrum von BaH in dem Wellenlängengebiet des $C$-Systems mit einem lichtstarken Plangitter (Dispersion 5 Å/mm) photographiert. Die Aufnahmen dauerten etwa 4 Stunden.

Bei diesen Emissionsversuchen wurde vor allem eine einzige Bande bei $\lambda$ 4201 gefunden (Fig. 2b). Die Bande besteht aus einigen sehr schwachen Linien, die sich in einen $P$-Zweig und einen nach kurzen Wellenlängen hinauslaufenden $R$-Zweig einordnen lassen. Mit Hilfe der schon bekannten Absorptionsbanden des $C$-Systems können wir eindeutig feststellen, daß diese Bande einem 1—1-Übergang zugeschrieben werden muß. Die Bandenserien sind bei $P$ (9) und $R$ (7) schroff abgebrochen. Es ist daher anzunehmen, daß der $C$-Term bei $v' = 1$, $K' = 8$ prädissoziiert ist. Der Abbruch der Emissionslinien tritt also bei dem Rotationsniveau $T'$ (8) in $v' = 1$ ein. Dies Niveau liegt etwa 200 $cm^{-1}$ tiefer als $T'$ (22) in $v' = 0$ oder $T'$ (11) in $v' = 1$, wo der oben erwähnte Intensitätsabfall der Absorptionslinien einsetzt. Die 1—1-Bande des $C$-Systems in BaH ist der $C$-Bande (0—0) in

[1]) Die Thoriumoxyd-Wolfram-Kugeln werden als Kathoden in den Punktlichtlampen benutzt. Sie sind in der freundlichsten Weise von den Osramwerken kostenlos zur Verfügung gestellt worden.

CaH sehr ähnlich. Man kann sogar die charakteristische Rotverschiebung der letzten $R$- und $P$-Linien, $R$ (7), $P$ (9) in BaH und $R$ (10), $P$ (12) in CaH, wiederfinden.

Es ist von großem Interesse, zu bemerken, daß die 0—0-Bande, die in Absorption sehr stark hervortritt, in Emission dagegen nur durch äußerst schwache Spuren erkennbar ist. Beim ersten Anblick würde man sogar sagen, daß die Bande überhaupt nicht in Emission vorkommt. Es gibt jedoch vier Linien der 0—0-Bande, die auch in Emission mit guter Intensität hervortreten, nämlich $R$ (11), $R$ (12) und $P$ (13), $P$ (14) (vgl. Fig. 2b). Die Emissionsaufnahme ist leider in der Nähe der $P$-Kante der 0—0-Bande von starken Atomlinien und deren Gittergeistern verunreinigt. Die Linien $P$ (13) und $P$ (14) sind aber vollkommen reell und außerdem ein wenig intensiver als die entsprechenden $R$-Linien. Bei einer genaueren Durchsicht der Originalplatte kann man auch schwache Spuren anderer $R$- und $P$-Linien unterscheiden, wobei die $P$-Linien, wie in der 1—1-Bande, ein wenig intensiver sind als die $R$-Linien. Die sehr starke Linie $\lambda$ 4218,1 tritt nicht in Emission hervor, was auch darauf hindeutet, daß sie zum Teil von irgendeiner Verunreinigung herrührt.

Die einzelnen Rotationsniveaus des Grundzustandes müssen bei thermischem Gleichgewicht nach einer Maxwellschen Verteilung besetzt sein. Die Ursache der oben besprochenen, anomalen Intensitätssteigerung, die bei einigen Linien der Absorptionsaufnahme der 0—0-Bande vorkommt, muß daher darin liegen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit dieser Linien wesentlich größer ist als die der anderen. Aus der Fig. 2 geht hervor, daß die Übergangswahrscheinlichkeit demnach bei den Linien $R$ (11), $R$ (12) und auch bei $P$ (13), $P$ (15) besonders groß ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist in der Tat hier so groß, daß diese Linien auch in Emission mit beträchtlicher Intensität hervortreten können. Es gibt aber auch andere Linien, z. B. $R$ (5), $R$ (8), $R$ (9) und $R$ (18), die besonders stark in Absorption hervorkommen, von welchen man jedoch in Emission nur äußerst schwache Spuren sehen kann (siehe weiter unten).

*Die Prädissoziation in dem C-Term des* BaH. Die 1—1-Bande tritt also in Emission mit vielfach größerer Intensität hervor als die 0—0-Bande. Infolge der gleichen Kernabstände der oberen und unteren Zustände ($B_{0,\,N} = 3{,}35$, $B_{0,\,C} = 3{,}53$) würde man vielmehr erwarten, daß die Intensität der 0—0-Bande größer sein sollte als die der 1—1-Bande. Auch in Absorption zeigen die Banden des $C$-Systems, wie es oben beschrieben wurde, sehr ungewöhnliche Intensitätsverhältnisse auf. Alle diese Intensitäts-

anomalien können wahrscheinlich nur dadurch erklärt werden, daß die Lebensdauer der Moleküle in den Rotationsniveaus in $v = 0$ des $C$-Terms, infolge strahlungslosen Zerfalls, so stark herabgesetzt wird, daß Emissionsprozesse von diesen Niveaus hinaus fast vollständig unterdrückt werden.

Wir können tatsächlich in dem $C$-Term verschiedene Stufen des strahlungslosen Zerfalls unterscheiden (vgl. Fig. 4). In den Rotationsniveaus mit $K' < 22$ in $v' = 0$ liegt ein Grenzfall sehr schwacher Prädissoziation vor, wo die Bandenlinien in Absorption fast unverbreitert sind und in Emission erst nach sehr langen Expositionszeiten hervortreten. In $v' = 1, 0 < K' < 8$ ist der strahlungslose Zerfall schwächer geworden, was sich darin äußert, daß die 1—1-Bande für $K' \leqq 8$ ziemlich gut auch in Emission hervortritt. Diese Rotationsniveaus sind in Fig. 4 mit einem Rahmen umgeben. Bei $K' = 8$, $v' = 1$ tritt aber ein neuer Prädissoziationsvorgang hinzu, wobei die Linienfolgen der 1—1-Bande in Emission bei $P$ (9) und $R$ (7) schroff abgebrochen werden. In Emission sind oberhalb dieser Grenze keine Banden des $C$-Systems mehr zu sehen. Der Abbruch der Emissionslinien ist wie bekannt ein empfindlicheres Anzeichen einer Prädissoziation als die Verbreiterung oder Schwächung der Absorptionslinien, die in diesem Falle erst bei $P$ (12) und $R$ (10) in 1—1 und 1—0, und bei $P$ (23), $R$ (21) in 0—0 einsetzt. Bei denjenigen Rotationsniveaus, die noch höher liegen (zwischen 1800 und 3200 $cm^{-1}$ über $v' = 0$), ist schließlich eine Stufe der Prädissoziation erreicht, wo die Linien in Absorption so verbreitert sind, daß sie nur sehr schwach hervortreten können.

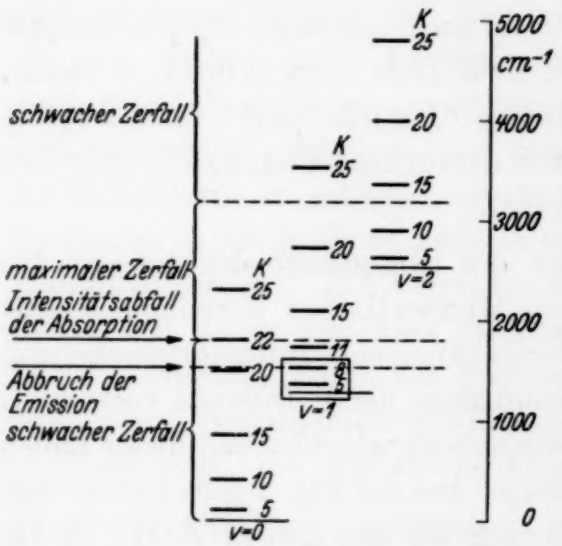



Fig. 4. Die Rotationstermwerte in $C$, $^2\Sigma$, $v = 0$, 1 und 2.

Die Vorgänge bei der Prädissoziation in dem $C$-Term des BaH sind also sehr verwickelt. Diese Tatsache wird wahrscheinlich dadurch erklärt, daß die Terme $^1D$ und $^3D$ im Ba-Atom tiefer liegen als $^3P$, wodurch strahlungslose Übergänge hier häufiger vorkommen als bei dem $C$-Term des CaH. Die Übergänge aus den gequantelten Zuständen des $C$-Terms nach dem kontinuierlichen Gebiete eines störenden Terms sind außer von den Kronigschen Auswahlregeln auch von dem Verlauf der Wellenfunktionen der einander störenden Terme und von der Höhe über der Grenze des Kontinuums abhängig.

Die Zahl der pro Zeiteinheit und Molekül stattfindenden Zerfallsprozesse $Z$ fällt nach Kronig gemäß $1/\sqrt{E}$ mit der Höhe $E$ über der Prädissoziationsgrenze ab[1]). Die Kronigsche Formel kann jedoch nicht allein die Einzelheiten bei der Prädissoziation erklären. Die Verteilung der Wellenfunktionen ist wahrscheinlich von größerer Bedeutung, was bei der Prädissoziation in CaH deutlich zu sehen ist. Die Prädissoziation setzt hier bei $K' = 11$, $v' = 0$ ein. Die Absorptionslinien werden für $K' > 11$ diffus, aber die stärkste Verbreiterung tritt erst bei $K' \sim 15$ ein, weil die Überlagerung der Wellenfunktionen hier besser ist als bei $K' = 11$. Bei $K' \sim 22$ treten die Linien in Absorption mit einer Breite hervor, die in dem benutzten Spektrographen (Dispersion = 5 Å/mm) von derselben Größenordnung ist wie die der nicht prädissoziierenden Linien ($K' < 11$). $T'$ (22) liegt $\sim 1600$ cm$^{-1}$ höher als die Dissoziationsgrenze des $D$-Terms, und es ist vielleicht möglich, daß der strahlungslose Zerfall bei dieser Höhe so geschwächt worden ist, daß die Linien mit $K' \sim 22$ auch in Emission bei langen Expositionszeiten hervortreten würden.

In $v' = 0$, $0 < K' < 22$ des $C$-Terms von BaH liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei $v' = 0$, $K' \sim 22$ in dem $C$-Term des CaH. Es ist daher anzunehmen, daß die erste Stufe der Prädissoziation in BaH durch Molekülterme bewirkt wird, die von den tiefliegenden Zuständen $^1D$ und $^3D$ herrühren. Wir wollen jetzt einen Versuch machen, die Prädissoziation in BaH gemäß der Fig. 5 zu deuten. Die Potentialkurve des $C$-Terms ist dabei nach der Morse-Formel konstruiert, und als eine ausgezogene Linie eingetragen worden. Die gestrichelte Potentialkurve $\alpha$ soll einem der oben genannten Molekülterme entsprechen. Die Ursache davon, daß die Moleküle in den Rotationsniveaus in $v' = 1$, $0 < K' < 8$ eine größere Lebensdauer

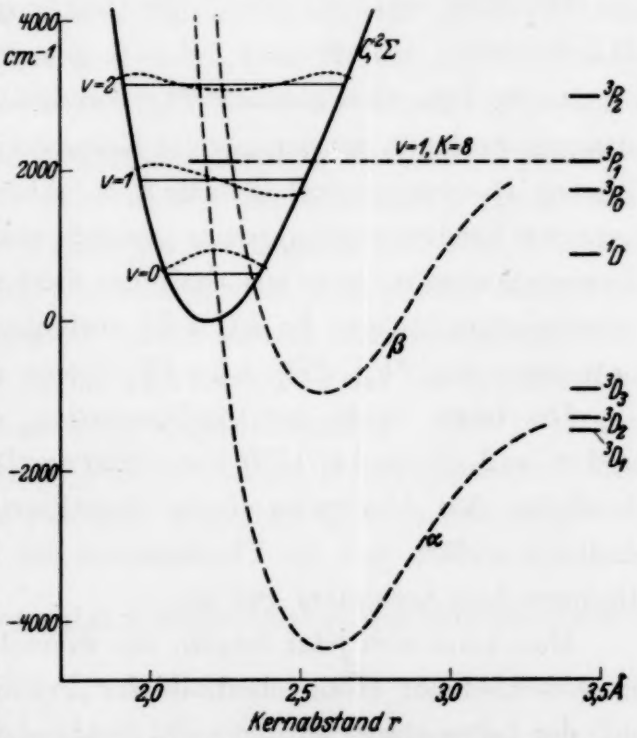



Fig. 5. Zur Deutung der Prädissoziation in dem $C$-Terme des BaH.

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

haben als in $v' = 0$, $0 < K' < 22$, läßt sich so deuten, daß die Wellenfunktionen (punktierte Kurven in Fig. 5), die die Lagen der Kerne darstellen, im Falle $v' = 0$ tatsächlich einen ganz anderen Verlauf haben als in $v' = 1$. Die Überlagerung dieser Wellenfunktionen von denjenigen, die dem störenden Term angehören (diese Wellenfunktionen sind in Fig. 5 nicht eingetragen), wird daher, wie aus der Figur hervorgeht, in $v' = 0$ besser als in $v' = 1$, woraus folgen würde, daß der strahlungslose Zerfall in $v' = 0$ stärker wird als in $v' = 1$. Diese Deutung ist also nichts anderes als eine Anwendung des Franck-Condon-Prinzips auf die strahlungslosen Übergänge.

Es ist weiter in der Fig. 5 angenommen worden, daß die bei $K' = 8$, $v' = 0$ neu hinzutretende Prädissoziation durch einen Term bewirkt wird, der von einem der $^3P$-Zustände herrührt. Die Potentialkurve dieses Terms ($\beta$ in Fig. 5) hat wahrscheinlich einen Verlauf, der der Potentialkurve des $D$-Terms in CaH ähnlich ist. In der vorangehenden Untersuchung I wurde der $^3P_1$-Term des Ba-Atoms als Prädissoziationsgrenze gewählt und in dieselbe Höhe wie $K' = 8$, $v' = 0$ gelegt. Die durch diese Zuordnung erhaltenen Dissoziationswerte $D_{II}$ verschiedener Elektronenterme in BaH stimmen auch gut mit den aus der Kernschwingungskonvergenz berechneten Werten $D_I$ überein (vgl. Tabelle 3, I). Aber auch der $^3P_0$- oder $^3P_2$-Term kann als Prädissoziationsgrenze gewählt werden, weil die dabei erhaltenen Dissoziationswerte auch innerhalb der Fehlergrenzen der Kernschwingungsextrapolation liegen. Es ist wohl vorläufig kaum möglich, über die Zuordnungen der $^3P_0$-, $^3P_1$- oder $^3P_2$-Terme zu entscheiden.

Die letzte Stufe der Prädissoziation, die zwischen $v' = 1$, $K' \sim 11$ und $v' = 2$, $K' \sim 14$ (1780 bzw. 3220 $cm^{-1}$) vorkommt und die durch das Ausfallen der Absorptionslinien charakterisiert ist, wird wahrscheinlich dadurch erklärt, daß die Überlagerung der Wellenfunktionen des $^3P$-Kontinuums hier besonders gut ist.

Man kann sich jetzt fragen, um wieviel die Lebensdauer der Moleküle in verschiedener Höhe oberhalb der Prädissoziationsgrenze im Vergleich mit der Lebensdauer in den nicht prädissoziierenden Niveaus herabgesetzt worden ist. Um den Einfluß der Verteilung der Wellenfunktionen zu beseitigen, müssen wir uns dabei auf Gebiete beschränken, wo die Überlagerung der Wellenfunktionen des Kontinuums von den Wellenfunktionen der diskontinuierlichen Terme quantitativ ist. Solche Verhältnisse liegen wahrscheinlich vor, wenn der strahlungslose Zerfall bei einem Niveau stattfindet, das oberhalb des Schnittpunktes der zugehörigen Potentialkurven gelegen ist, also bei $v' = 0$, $K' \sim 22$ in dem $C$-Term des CaH, bei den Rotationsniveaus in $v' = 0$, in dem $C$-Term des BaH und vielleicht auch für

$K' > 15$ in $v' = 2$. Diese Niveaus liegen im Mittel 2000 $cm^{-1}$ über den zugehörigen Prädissoziationsgrenzen ($^3P$ in CaH; $^3D$, $^1D$ und $^3P$ in BaH). Die Breite der Absorptionslinien, die mit diesen Niveaus kombinieren, können wir wegen der kleinen Dispersion (5 Å/mm) nur sehr grob zu $\sim 0{,}5$ $cm^{-1}$ abschätzen. Diese Linienbreite entspricht nach der Heisenbergschen Unsicherheitsrelation einer Lebensdauer von $\sim 10^{-10}$ sec. Bei einer Höhe von $\sim 2000$ $cm^{-1}$ über der Prädissoziationsgrenze wird demnach die Lebensdauer der Moleküle unter den oben angegebenen Bedingungen etwa 100mal kleiner als die Lebensdauer ($\sim 10^{-8}$ sec) in den nichtprädissoziierenden Niveaus.

Aus dem Spektrogramm (Fig. 2) geht hervor, daß die Linien der 0—0-Bande nicht alle gleich scharf sind. Die Linien $R(2)$ bis $R(4)$ und $R(19)$ (kurzwellige Komponente) sind z. B. ein wenig unschärfer als $R(14)$ bis $R(17)$. $R(11)$ und $R(12)$ sind schärfer als alle anderen Linien. Der strahlungslose Zerfall bei den Termen $T'(12)$ und $T'(13)$ ist daher schwächer als bei den anderen Rotationstermen in $v' = 0$, wodurch die Linien $R(11)$ und $R(12)$ auch in Emission stärker hervortreten als die anderen.

Es ist schon mehrmals hervorgehoben worden, daß der durch den strahlungslosen Zerfall bewirkte Abbruch der Emissionslinien nur als ein oberer Grenzwert der Dissoziationsenergie aufzufassen ist. Die Moleküle können nämlich unter gewissen Umständen, wie zum ersten Male von Hulthén im Falle des HgH gezeigt wurde, so viel Rotationsenergie aufnehmen, daß der strahlungslose Zerfall erst hoch über der aus der Bandenkonvergenz berechneten Dissoziationsenergie bemerkbar wird[1]). Diese Korrektion ist bei HgH sehr groß, weil die letzten Rotationszustände des Grundzustandes ($K = 33$) etwa 1500 $cm^{-1}$ höher als die Dissoziationsgrenze liegen.

Die Beiträge $T(rK)$ zu der totalen Energie, die von der Molekülrotation herrühren,

$$T(rK) = \left(\frac{r_e}{r}\right)^2 \cdot B_e \cdot K \cdot (K+1)$$

sind aber bei MgH, CaH und SrH praktisch ohne Bedeutung, weil der Abbruch der Emissionslinien hier bei tiefen Rotationszahlen ($K_{krit}$) eintritt. In der Tabelle 4 sind die Rotationspotentiale $T(rK)$ der störenden Terme (im Falle der Erdalkalihydride die $D$-Terme) für die Kernabstände $r = r_e$, 4 und 5 Å eingetragen.

[1]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.

Tabelle 4.

| Term | $K_{krit}$ | $r_e$ in Å | $B_e$ in $cm^{-1}$ | $T(r\,K)$ in $cm^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $r = r_e$ | $r = 4$ Å | $r = 5$ Å |
| MgH . . . . | 10 | 1,8 | 5,5 | 600 | 120 | 80 |
| CaH . . . . | 11 | 2,5 | 2,6 | 330 | 130 | 85 |
| SrH . . . . | 19 | 2,5 | 2,5 | 950 | 370 | 240 |

Wenn wir den Potentialansatz von Morse bei der Konstruktion der Potentialkurven benutzen, muß das Rotationspotential, z. B. des $D$-Terms von CaH, bei $r = 4$ Å größer als 1800 $cm^{-1}$ sein, ehe die Dissoziationsgrenze überschritten wird. Eine Potentialschwelle kann in diesem Falle erst bei sehr großen Kernabständen ausgebildet werden, woraus folgt, daß die Höhe dieser Schwelle verschwindend klein ausfallen muß. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei MgH und SrH vor. Bei diesen Molekülen können wir folglich die Dissoziationsgrenze der störenden Terme in dieselbe Höhe wie das obere Rotationsniveau der letzten Emissionslinien verlegen.

Aus der Untersuchung über die Bandenspektren des BaH, CaH und MgH geht hervor, daß die Lagen der Potentialkurven oder, was auf dasselbe herauskommt, der Verlauf der Wellenfunktionen für die Einzelheiten bei den Prädissoziationsvorgängen eine fundamentale Bedeutung haben. Eine augenscheinlich kleine Veränderung der Lagen der Potentialkurven kann eine durchgreifende Veränderung des Störungsbildes verursachen. Wir müssen daher, um eine angenähert richtige Deutung dieser Erscheinungen zu erhalten, immer die *empirisch konstruierten* Potentialkurven benutzen. Diese Tatsache wird hier erwähnt, weil von Sponer die Prädissoziation in CaH als ein Beispiel gewählt worden ist, bei welchem die Lagen der Potentialkurven einem von Herzberg angegebenen Fall (*a* oder *b*) entsprechen sollten[1]). Die Herzbergschen Fälle (*a*, *b*, *c* und *d*) stellen jedoch nur Beispiele dar, wo der strahlungslose Zerfall *prinzipiell* möglich ist, und man kann sich auch andere solche Fälle vorstellen. Die Potentialkurven des CaH (und auch bei SrH, BaH und MgH) verlaufen aber ganz anders wie bei den Herzbergschen Fällen, woraus folgt, daß die letztgenannten Kurven hier nicht benutzt werden dürfen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. Hulthén, für viele wertvolle Ratschläge und sein stetes und reges Interesse herzlich zu danken.

*Stockholm*, Physikalisches Institut der Universität, März 1936.

[1]) H. Sponer, Molekülspektren II, S. 259. Berlin 1936.

# Ausbeute bei $\gamma$-Strahlerzeugung durch Neutronen, mit einem Anhang: Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen.

Von **R. Fleischmann** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. März 1936.)

Bei sechs Stoffen wird die relative Intensität der durch langsame Neutronen erzeugten $\gamma$-Strahlen verglichen und auf gleiche Zahl der entstehenden Quanten geschlossen. Im Anhang werden Messungen über die Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen nach einem neueren Verfahren mitgeteilt.

In zwei früheren Arbeiten[1]) wurde das Entstehen einer $\gamma$-Strahlung durch Neutronen bei verschiedenen Stoffen festgestellt und deren Eigenschaften näher untersucht. Es ergaben sich unter vergleichbaren Bedingungen $\gamma$-Intensitäten, die bis zum Verhältnis 1 : 40 verschieden waren. Die gemessenen Intensitäten sind jedoch keineswegs proportional der Zahl der erzeugten Quanten. Es soll im folgenden gezeigt werden, wie man hauptsächlich mit Hilfe der Absorbierbarkeit der wirksamen Neutronen und der Absorbierbarkeit der entstehenden Quanten auf die *erzeugte* $\gamma$-Intensität schließen kann. Diese Intensität wurde bei sechs verschiedenen Stoffen verglichen.

## *1. Versuchsanordnung.*

Die Aufstellung war ähnlich, wie bei den früheren Versuchen[1]), vgl. Fig. 1. Die Neutronen wurden wieder mit RaEm + Be erzeugt und die Strahlung durch 20 cm Blei gefiltert. Die Neutronen mußten dann 5 cm Paraffin durchsetzen. Auf diese Weise entstand nahezu die größte erreichbare Intensität an „langsamen" Neutronen. Weitere 5 cm Blei absorbierten die im Paraffin entstehende $\gamma$-Strahlung. Sämtliche Messungen sind mit einem Zählrohr aus Kohle von 5,5 cm äußerem Durchmesser, 0,74 cm Wandstärke, 10,0 cm Länge und 184 g Gewicht (ohne Stopfen) ausgeführt worden. Die Sekundär-

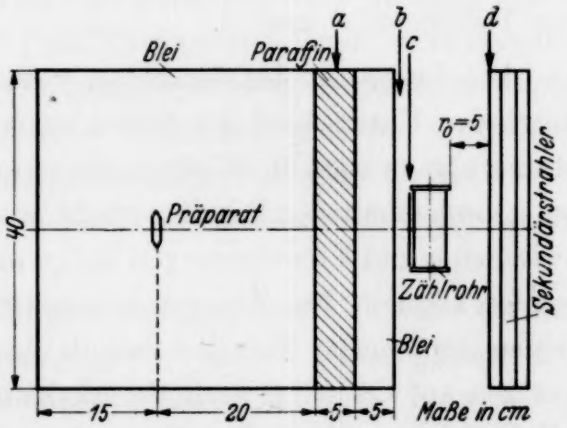



**Fig. 1. Versuchsanordnung. Die kleine „Nachweisschicht" bei *c* wird nur bei den im Anhang beschriebenen Versuchen aufgestellt.**

[1]) R. Fleischmann, ZS. f. Phys. **97**, 242, 265, 1935.

strahler standen hinter dem Zählrohr in 5 cm Abstand (Grund siehe unter Umrechnung *c*, Ziffer 4). Die $\gamma$-Strahlen wurden also in der zur Neutronenrichtung entgegengesetzten Richtung beobachtet. Zur Bestimmung des Nulleffektes wurden die langsamen Neutronen durch Einschieben von Bortrioxyd ($B_2O_3$) absorbiert. Bei einem Teil der Messungen wurde die $B_2O_3$-Schicht bei *b* eingeschoben (vgl. Fig. 1), bei einem anderen vor *d*. Unter langsamen Neutronen sind in dieser Untersuchung die in $B_2O_3$ leicht absorbierbaren verstanden. Das Paraffin bei *a* stand bei allen Versuchen an diesem Platze, wurde also nicht entfernt, wie bei früheren ähnlichen[1]). Von den $B_2O_3$-Schichten geht eine schwache $\gamma$-Strahlung aus, die wahrscheinlich vom Sauerstoff herrührt; sie wurde bei den Versuchen stets mitgemessen und bei der Auswertung berücksichtigt.

### *2. Messungen.*

Gemessen wurde bei Sättigungsdicke die Sekundär-$\gamma$-Strahlung nach rückwärts für folgende Sekundärstrahler: 0,1 cm Cd, 1,15 cm Ag, 5 cm Cu, 5 cm Fe, 10 cm Paraffin, 5 cm Pb und für die $B_2O_3$-Schicht von 1,8 cm Stärke („Nulleffekt"). In gesonderten Meßreihen ist die Intensität der $\gamma$-Strahlung von Pb mit Fe und die von Ag mit Cd verglichen worden. Im einzelnen wurden folgende Meßreihen durchgeführt:

1. Vergleich von Cd, Cu, Fe, Paraffin, Nulleffekt; die $B_2O_3$-Schicht wurde bei *b* eingeschoben.

2. Wiederholung, jedoch $B_2O_3$-Schicht vor *d* eingeschoben.

3. Vergleich von Fe, Pb und Nulleffekt. Die $B_2O_3$-Schicht befand sich bei rund drei Viertel der Messung bei *b*, bei einem Viertel bei d.

4. Vergleich von Cd, Ag und Nulleffekt. Die $B_2O_3$-Schicht stand je zur Hälfte bei *b* und *d*.

Die Intensität der Strahlung wurde stets — auch beim Nulleffekt — durch den Unterschied der Ausschlagszahlen ohne und mit $B_2O_3$ gemessen. Man erhält so stets die Wirkung derjenigen langsamen Neutronen, die in der bei *a* vorgeschalteten Paraffinschicht erzeugt worden sind, die dann das Blei zwischen *a* und *b* durchdrungen haben und die außerdem in $B_2O_3$ absorbiert werden können. Für Absorption von $\gamma$-Strahlen in $B_2O_3$ sind keine Korrektionen angebracht. Tabelle 1 enthält die gemessenen Strahlungsintensitäten, bezogen auf Cd = 1,0 nach Berücksichtigung des Nulleffektes. Die Spalte „Nulleffekt" enthält den Unterschied der Strahlung ohne/mit $B_2O_3$ bei fehlendem Sekundärstrahler. Diese Differenzen sind negativ, weil eine

[1]) l. c., dort Fig. 2.

schwache $\gamma$-Strahlung aus $B_2O_3$ in diesem Falle bei Absorption, nicht bei Freigabe der langsamen Neutronen zu beobachten ist. Sie wurden von den sonstigen gemessenen Werten jeweils abgezogen, der absolute Betrag wurde also addiert. Die unkorrigierten Intensitäten waren auch bei Blei in dieser geometrischen Anordnung noch negativ.

Tabelle 1. Gemessene Strahlungsintensität bezogen auf Cd = 1,00.

| Meßreihe | Cd | Cu | Fe | Paraffin | Pb | Ag | Nulleffekt ($B_2O_3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | **1,00** ± 0,030 | **0,476** ± 0,020 | **0,462** ± 0,020 | **0,207** ± 0,019 | | | **— 0,063** ± 0,013 |
| 2. | **1,00** ± 0,027 | **0,522** ± 0,013 | **0,458** ± 0,013 | **0,253** ± 0,013 | | | **— 0,062** ± 0,013 |
| 3. | | | **0,460** ± 0,087 | | **0,0238** ± 0,0065 | | **— 0,041** ± 0,0048 |
| 4. | **1,00** ± 0,024 | | | | | **0,78** ± 0,024 | **— 0,045** ± 0,015 |
| Zusammen | **1,00** ± 0,021 | **0,502** ± 0,028 | **0,460** ± 0,028 | **0,233** ± 0,028 | **0,0238** ± 0,009 | **0,78** ± 0,024 | **— 0,049** ± 0,004 |

In der letzten Zeile sind die durch Zusammenfassung aller Teilmessungen sich ergebenden Relativintensitäten angegeben. Für die ersten vier Stoffe ist die Summe aus Meßreihe 1 und 2 zugrunde gelegt, Reihe 3 und 4 ist daran angeschlossen.

### *3. Ergänzende Messungen.*

In der erwähnten früheren Arbeit wurden die hier benötigten Absorbierbarkeiten der langsamen Neutronen und der entstehenden $\gamma$-Strahlen in der eigenen Substanz für Fe, Cu, Pb und Paraffin gemessen. In der vorliegenden Untersuchung konnte auch Silber herangezogen werden. Auch dafür wurde der Absorptionskoeffizient für langsame Neutronen und für $\gamma$-Strahlen bestimmt. Bei Cd konnte seinerzeit nur eine untere Schranke für die Absorbierbarkeit der Neutronen angegeben werden; inzwischen wurde die genauere Bestimmung nachgeholt.

Ag: Gemessen wurde die „Anstiegskurve rückwärts". Es wäre ebensogut möglich gewesen, von der „Anstiegskurve vorwärts" auszugehen. Die Aufstellung war: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm Pb, mit oder ohne $B_2O_3$, Zählrohr, Ag von verschiedener Dicke, $B_2O_3$, 5 cm Pb. Es ergab sich daraus $\mu_n + \mu_\gamma = 5{,}1\ \text{cm}^{-1}$. Außerdem wurde die Absorbierbarkeit der Ag-$\gamma$-Strahlen untersucht, und zwar in Al, weil dabei der Einfluß der Quantenenergie groß ist. Die Aufstellung war folgende: 20 cm Pb, 5 cm Paraffin, 5 cm

Pb, mit oder ohne $B_2O_3$, 1,15 cm Ag, mit oder ohne 10 cm Al (Absorber), Zählrohr, $B_2O_3$, 5 cm Pb. Es ergab sich $\mu_\gamma = 0{,}078\ \text{cm}^{-1}$. Dem entspricht ein Absorptionskoeffizient pro Elektron in Al von $0{,}99 \cdot 10^{-25}$. Aus Fig. 20 der erwähnten früheren Arbeit interpoliert man für die gleiche Größe in Ag $1{,}42 \cdot 10^{-25}$ und erhält für den Absorptionskoeffizienten der Ag-$\gamma$-Strahlung in Ag $0{,}395\ \text{cm}^{-1}$. Für den Absorptionskoeffizienten langsamer Neutronen in Ag folgt daher $\mu_n = 5{,}1 - 0{,}4 = 4{,}7\ \text{cm}^{-1}$.

Cd: Gemessen wurde die „Anstiegskurve vorwärts". Die Aufstellung war die gleiche wie früher mit dem einzigen Unterschied, daß die Cd-Schichten nur eine Fläche von $10 \times 2\ \text{cm}^2$ (statt früher $40 \times 40\ \text{cm}^2$) besaßen. Dicht neben dem Zählrohr aufgestellt, lieferten sie eine völlig ausreichende Intensität. Die dünnsten Folien wurden zwischen Al-Folien verwendet. Dadurch entstehen keine Fehler, da Al langsame Neutronen nur sehr schwach absorbiert. Für die Absorbierbarkeit der Cd-$\gamma$-Strahlung in Cd findet man — durch ähnliche Interpolation von der bereits früher gemessenen Absorbierbarkeit in Al auf die von Cd wie oben — $\mu_\gamma = 0{,}34\ \text{cm}^{-1}$. Setzt man dies voraus, so erhält man für langsame Neutronen einen Absorptionskoeffizienten in Cd $\mu_n = 170\ \text{cm}^{-1}$. Beide Koeffizienten spielen für das Folgende praktisch keine Rolle.

### *4. Umrechnungen.*

Um zu einer Aussage über die erzeugten $\gamma$-Quanten zu kommen, sind fünf Einflüsse zu beachten. Sie sollen jeweils durch einen Korrektions*faktor* berücksichtigt werden. Bei der Umrechnung geht der Absorptionskoeffizient für $\gamma$-Strahlen $\mu_\gamma$ und der Absorptionskoeffizient für langsame Neutronen $\mu_n$ ein. Die in einer früheren Arbeit und in Ziff. 3 dafür bestimmten Werte sind in Tabelle 2 in den ersten beiden Zeilen eingetragen. Außerdem geht die Quantenenergie $E$ der $\gamma$-Strahlen ein; die Werte dafür in Zeile 3 stammen aus einer Neubestimmung[1]).

Die erforderlichen Umrechnungen sind:

a) *Endliche Dicke.* Bei der verwendeten Schichtdicke $d$ ist die Sättigungsintensität der Strahlung für „unendliche" Dicke noch nicht vollständig erreicht. Der Umrechnungsfaktor beträgt $\dfrac{1}{1 - e^{-(\mu_n + \mu_\gamma)d}}$.

b) *Absorption im Sekundärstrahler.* Die Neutronen dringen zum Teil tief in den Sekundärstrahler ein. Die dann ausgelösten $\gamma$-Strahlen werden

[1]) R. Fleischmann, Naturwissensch. **22**, 77, 1936; für Ag und Cd vgl. auch F. Rasetti, ZS. f. Phys. **97**, 74, 1935.

auf ihrem Wege nach rückwärts zum Zählrohr beträchtlich absorbiert. Bis auf einen Proportionalitätsfaktor ist die zum Zählrohr gelangende Intensität

$$A = \int_0^\infty e^{-\mu_n x} \cdot e^{-\mu_\gamma x} \, \mathrm{d}\, x,$$

die erzeugte Intensität dagegen

$$A' = \int_0^\infty e^{-\mu_n x} \, \mathrm{d}\, x.$$

Das Verhältnis beider Werte, das den Korrektionsfaktor darstellt, ist

$$\frac{A'}{A} = 1 + \frac{\mu_\gamma}{\mu_n}.$$

c) *Raumwinkeleinfluß.* Die in den tieferen Schichten des Sekundärstrahlers erzeugte $\gamma$-Strahlung wirkt mit einem kleineren Raumwinkel auf das Zählrohr, als die nächstliegenden Schichten; außerdem nimmt die Zahl der langsamen Neutronen, die die betrachtete Schicht durchsetzen, mit dem Abstand der Schicht ab. Beide Einflüsse lassen sich am besten experimentell berücksichtigen. Sie werden auf folgendem Wege gleichzeitig erfaßt.

Wird hinter dem Zählrohr eine Cd-Schicht von der Fläche der Sekundärstrahler ($40 \times 40$ cm$^2$) in verschiedenem Abstand vom Zählrohr aufgestellt und die dadurch entstehende $\gamma$-Intensität gemessen, so erhält man ein direktes Bild von dem zu berücksichtigenden Einfluß. Entsprechende Messungen sind in Fig. 2 dargestellt. Gestrichelt ist eine Hyperbel eingezeichnet, die — wie man sieht — sich bei Abständen größer als 5 cm sehr gut an die beobachteten Werte anschließt. Um die Korrektionsrechnung zu vereinfachen, wurde daher der oben beschriebene Intensitätsvergleich mit einem Abstand von $r_0 = 5$ cm zwischen Zählrohr und Sekundärstrahler durchgeführt (vgl. Fig. 1). Um die Änderung des Raumwinkels auszuschalten, denkt man sich die ver-

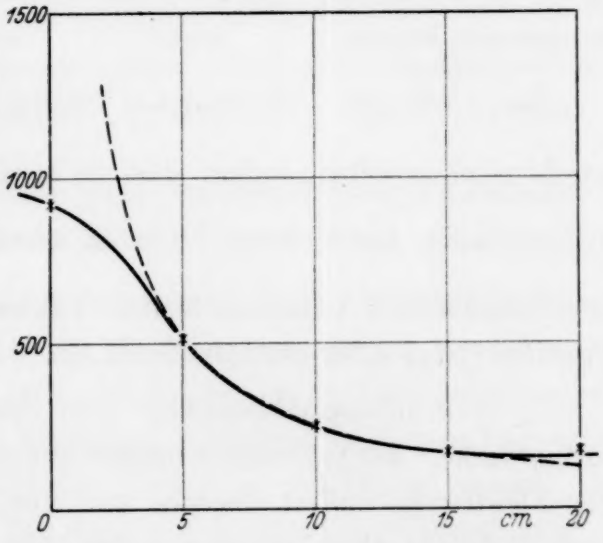



**Fig. 2. Intensität der $\gamma$-Strahlung bei verschiedenem Abstand des Sekundärstrahlers vom Zählrohr (Raumwinkeleinfluß).**

schiedenen Schichten des Sekundärstrahlers von unendlich kleiner Dicke an die Oberfläche des Sekundärstrahlers verschoben. Für die Umrechnung geht man von der wahren Intensität aus, die bei dem Abstand $r_0$ beobachtbar wäre, und rechnet mit Hilfe des Verhältnisses der Hyperbelordinaten um. Die wahre Rückwärtsintensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke folgt der Funktion $y = B' \cdot (1 - e^{-\mu x})$, wobei $\mu$ als Abkürzung für $\mu_n + \mu_\gamma$ gesetzt ist. $B' = \lim_{x \to \infty} y$ ist der zunächst unbekannte wahre Sättigungswert. Bildet man $B = \int_0^\infty \frac{dy}{dx} \frac{r_0}{x + r_0} dx$, so erhält man die beobachtbare Intensität. Es würde genügen, das Integral nur bis $x = 10$, statt bis $\infty$ zu erstrecken, weil $dy/dx$ in keinem vorkommenden Falle oberhalb dieser Grenze noch merklich verschieden von Null ist. Für den Korrektionsfaktor $K$ ergibt sich nach einfachen Umformungen

$$K = \frac{B'}{B} = \frac{1}{\mu e^{\mu r_0} \int_{\mu r_0}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du} = \frac{1}{\mu e^{\mu r_0} [-Ei(-\mu r_0)]},$$

dabei ist $Ei(x)$ das bekannte Exponentialintegral, das man aus Tafeln entnehmen kann.

Den früher[1]) verwendeten Korrektionsfaktor $1 + \frac{1}{r_0 \cdot (\mu_n + \mu_\gamma)}$ würde man erhalten, indem man in analoger Weise vom beobachtbaren differentiellen Anteil durch Division durch $\frac{r_0}{x + r_0}$ zum wahren übergeht. Der Unterschied zwischen beiden Faktoren ist unbedeutend außer für Paraffin (jetzt 1,38, statt früher 1,57).

d) *Wellenlängenabhängigkeit der Zählrohrempfindlichkeit.* Die Absorbierbarkeit der $\gamma$-Strahlen nimmt mit der Energie ab, die Austrittstiefe der Elektronen nimmt dagegen zu. Für die Nachweiswahrscheinlichkeit kann man für Quantenenergien zwischen 0,5 und $3 \cdot 10^6$ e-Volt in guter Näherung Proportionalität mit $E^{3/4}$ annehmen[2]), wo $E$ die Quantenenergie der auf das Zählrohr wirkenden Quanten ist, falls die Zählrohrwand dicker ist, als die Reichweite der Elektronen in ihr. Für größere Energien soll in gleicher Weise extrapoliert werden.

---

[1]) R. Fleischmann, ZS. f. techn. Phys. **16**, 412, 1935. — [2]) H. J. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 437, 1935.

In einer früheren Arbeit wurde die Quantenenergie aus der Absorbierbarkeit in Aluminium abgeschätzt. Bekanntlich werden bei harter $\gamma$-Strahlung solche Messungen durch den Einfluß der Streustrahlung, nichtparallelen Strahlengang und dergleichen stark beeinflußt. Es wurden daher Versuche ausgeführt[1]), um die Quantenenergie auf einem unabhängigen Weg nach der zuerst von Bothe und Kolhörster verwendeten Koinzidenzmethode zu bestimmen. Gemessen wurde die Halbwertdicke der durch die $\gamma$-Strahlen in dicken Aluminiumschichten ausgelösten Sekundärelektronen in Aluminium. Die vorläufig daraus abgeleiteten Quantenenergien sind in Tabelle 2 in Zeile 3 eingetragen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind zuverlässiger als die früheren; sie sollen daher allein zugrunde gelegt werden.

Bei dem verwendeten Kohlezählrohr war die Wandstärke kleiner als die Reichweite eines Teils der sekundären Elektronen. Sie ist nämlich nur 4,5 mm Al äquivalent, während manche Elektronen über 8 mm Al-Reichweite besitzen. Bei den Koinzidenzuntersuchungen wurde die gesamte Absorptionskurve der Elektronen aufgenommen, aus ihr läßt sich daher auch der Korrektionsfaktor entnehmen. Das Verhältnis der Elektronen, die weniger als 4,5 mm durchdringen, zur Gesamtzahl, liefert den Korrektionsfaktor. Er beträgt bei

| Cd | Cu | Fe | Paraffin | Pb | Ag |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,13 | 1,46 | 1,47 | 1,0 | 1,0 | 1,11 |

Die Kurven, aus denen diese Werte, sowie die Halbwertdicken entnommen sind, werden demnächst veröffentlicht.

e) *Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen.* Nach Untersuchungen von Mitchell und Murphy[2]) sollte die Reflexion langsamer Neutronen an Fe-Schichten von 5 cm Dicke 88%, an Cu-Schichten 55% betragen und der größte Teil auf „langsame" Neutronen entfallen. In diesem Fall würde nur der kleine eindringende Teil der Neutronen $\gamma$-Strahlen erregen. Bezeichnet man den reflektierten Bruchteil mit $R$, so ist zur Umrechnung auf gleiche eintretende Intensität Multiplikation mit $1/(1-R)$ erforderlich.

Eigene Versuche nach einer anderen Methode (siehe Anhang) lieferten viel kleinere Werte für die Reflexion. Das verwendete Meßverfahren und Gründe für das von den genannten Verfassern stark abweichende Ergebnis

[1]) Vgl. Naturwissensch. **22**, 77, 1936. — [2]) A. C. G. Mitchell u. E. J. Murphy, Phys. Rev. (2) **47**, 881, 1935; **48**, 653, 1935.

sind im Anhang besprochen. Es ergab sich an 5 cm dicken Schichten für den reflektierten Bruchteil langsamer Neutronen bei

| Fe | Cu | Paraffin | Pb |
|---|---|---|---|
| 9 % | ~ 0 % | 40 % | 37 % |

Es handelt sich dabei allerdings nur um eine ziemlich rohe Bestimmung. Das Reflexionsvermögen von Ag und Cd kann nahezu = 0 gesetzt werden (siehe Anhang).

### 5. *Ausbeute.*

In Tabelle 2 sind, wie schon oben erwähnt, in den ersten drei Zeilen die zur Berechnung der Korrektionsfaktoren erforderlichen früher gemessenen Größen eingetragen. In der nächsten Zeile sind die gemessenen relativen Ausbeuten nach Tabelle 1, in den folgenden Zeilen die Korrektionsfaktoren für die Umrechnungen a bis e zusammengestellt. Durch Multiplikation mit den darunter stehenden Faktoren entstehen aus den gemessenen die wahren relativen Ausbeuten. Man sieht, daß sie mit Ausnahme von Blei innerhalb einer Grenze von weniger als $\pm$ 20 % übereinstimmen. Der größere Wert für Pb steht zu diesem Ergebnis nicht in Widerspruch, weil die dabei eingehenden Konstanten viel weniger genau bekannt sind. Die annähernde Übereinstimmung der „wahren" Ausbeute auch für Blei ist sogar besonders

Tabelle 2. Ausbeuten.

| | Cd | Cu | Fe | Paraffin | Pb | Ag |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu_\gamma$ in cm$^{-1}$ . . . . | 0,34 | 0,27 | 0,23 | 0,05 | 1,2 | 0,40 |
| $\mu_n$ in cm$^{-1}$ . . . . | 170 | 0,62 | 0,65 | 0,30 | 0,078 | 4,7 |
| $E$ in e-MV . . . . | 3,7 | 6,2 | 6,3 | 2,3 | ~1 | 3,4 |
| Scheinbare relative Ausbeute (gemessen) | 1 | 0,502 | 0,460 | 0,233 | 0,0238 | 0,78 |
| a) Endliche Dicke . | 1 | 1,01 | 1,01 | 1,03 | 1 | 1,01 |
| b) $1+\frac{\mu_\gamma}{\mu_n}$ . . . . | 1 | 1,43 | 1,35 | 1,17 | 15,4 | 1,085 |
| c) $K$ . . . . . | 1 | 1,20 | 1,18 | 1,38 | 1,13 | 1,04 |
| d) $(E_{Cd}/E)^{3/4}$ . . . | 1 | 0,68 | 0,67 | 1,43 | 2,6 | 1,07 |
| Zählrohrdicke . . | 1,13 | 1,46 | 1,47 | 1,0 | 1,0 | 1,11 |
| e) $\frac{1}{1-R}$ . . . . . | 1 | ~1 | 1,10 | 1,67 | 1,59 | 1 |
| Wahre relative Ausbeute . . . . . | 1,13 | 0,87 | 0,80 | 0,93 | 1,71 | 1,06 |

bemerkenswert; sie zeigt, daß selbst ein Intensitätsunterschied von 1 : 40 durch die Einflüsse *a* bis *e* bewirkt sein kann.

Wir können aus Tabelle 2 schließen, daß die Zahl der erzeugten Quanten für Cd, Cu, Fe, H (Paraffin), Ag, Pb übereinstimmt. Es besteht daher eine überzeugende Wahrscheinlichkeit, daß die $\gamma$-Strahlen in allen diesen Fällen nach der Gleichung ${}_N X^A + {}_0 n^1 \rightarrow {}_N X^{A+1} + \gamma$ entstehen und daß *für jedes umgewandelte Atom genau ein Quant erzeugt wird.* Dabei kann das entstehende Atom ${}_N X^{A+1}$ radioaktiv sein (z. B. Ag, Cu) oder es kann stabil sein (z. B. Cd, Fe, H, Pb). Für die Existenz des von Ehrenberg[1]) bei Ag behaupteten Prozesses einer Anregung zur $\gamma$-Strahlung durch schnelle Neutronen ohne Einfangen des Neutrons ergeben sich aus meinen Versuchen keine Beweisgründe, aber auch keine Widerlegungsgründe, denn die von ihm vermutete $\gamma$-Strahlung könnte unter meinen Versuchsbedingungen nur eine sehr geringe Intensität besitzen.

Zu einer Absolutbestimmung der Ausbeute wäre eine genaue Kenntnis der Zahl der vom Präparat ausgesandten Neutronen, sowie der absoluten Quantenzahl erforderlich. Beide Größen sind nicht ganz leicht genau zu bestimmen. Vielleicht kann man unter Voraussetzung der oben gefundenen Übereinstimmung der Ausbeute umgekehrt eine der genannten Größen ableiten.

## Anhang: Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen.

### *1. Fremde Beobachtungen.*

Versuche von Mitchell und Murphy[2]) wurden dahin gedeutet, daß Eisen und Kupfer den größten Teil der auftreffenden langsamen Neutronen reflektiert. Dadurch würde der Korrektionsfaktor nach Ziffer 3e überraschend groß. Es schien daher zweckmäßig, auf einem anderen Wege dieses Ergebnis nachzuprüfen. Das Meßverfahren der genannten Verfasser unterliegt triftigen Einwänden. Es benutzt folgende Anordnung: Präparat umgeben von 6 cm Paraffin, Silberblech, rückstreuende Schichten zunehmender Dicke. Als Maß für die Intensität der langsamen Neutronen dient die künstliche Radioaktivität des Silbers, die bekanntlich nur durch langsame Neutronen erregt wird[3]). Im Paraffin werden langsame Neutronen erzeugt oder genauer gesagt, es entstehen Neutronen mit kontinuierlicher Geschwindigkeitsverteilung von großen bis zu sehr kleinen

---

[1]) W. Ehrenberg, Nature **136**, 870, 1935. — [2]) A. C. G. Mitchell u. E. J. Murphy, Phys. Rev. (2) **47**, 881, 1935; **48**, 653, 1935. — [3]) E. Fermi u. Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 522, 1935.

Energien. Das Silberblech spricht nur auf einen beschränkten Energiebereich an. Gegen das Verfahren besteht folgender Einwand: Die rückstreuende Schicht streut auch solche Neutronen zurück, die nur teilweise verlangsamt sind, und die zu aktivierende Silberschicht nochmals in umgekehrter Richtung ohne Wirkung durchdringen können. Diese erleiden dann abermals eine Streuung in Paraffin unter Geschwindigkeitsverminderung und unter Richtungsumkehr und werden bei neuerlichem Auftreffen auf die Silberschicht absorbiert. Diese Neutronen werden beim Verfahren der genannten Verfasser zu den rückgestreuten langsamen Neutronen gerechnet. Die Zahl der schnellen Neutronen, die die Silberschicht beim ersten Durchgang ohne Wirkung durchdringen, ist sehr groß, und die Zahl derjenigen, die erst beim dritten Auftreffen absorbiert werden, macht einen erheblichen Bruchteil aus. Die Rückstreuung wird daher viel zu groß gemessen.

Das Ergebnis von Dunning, Pegram, Fink und Mitchell[1]), daß Cadmium langsame Neutronen überhaupt nicht merklich „reflektiert", ist sicher richtig, denn es beruht auf der Beobachtung, daß die Intensität langsamer Neutronen nicht steigt, wenn der Weg von der Quelle zum Empfänger der langsamen Neutronen mit einem Zylinder aus Cadmium umgeben wird. Stark absorbierende Stoffe streuen vermutlich stets nur wenig, weil die gestreuten Neutronen — abgesehen von der allerobersten Schicht — noch einen kleinen Weg in diesem Stoff zurücklegen müssen und dabei mit großer Wahrscheinlichkeit absorbiert werden. Aus diesem Grund wurde oben in Ziffer 4e die Rückstreuung von Ag = 0 gesetzt.

### *2. Eigene Beobachtungen.*

Die Rückwärtsstreuung sollte möglichst unter den gleichen Bedingungen ermittelt werden, wie oben die Sekundärstrahlung beim Ausbeutevergleich. Die Intensität der langsamen Neutronen wurde durch die Erhöhung der Ausschlagszahl beim Einschieben einer kleinen strahlungsfähigen Schicht („Nachweis-Schicht") dicht neben dem Zählrohr in Fig. 1 bei $c$ gemessen. Bildet man die Differenz der Ausschlagszahl mit und ohne Nachweisschicht bei fehlendem Sekundärstrahler, so erhält man in relativem Maß die Intensität $I_c$ der nach vorwärts gerichteten, von der Quelle herrührenden Neutronen. Bildet man die Differenz bei aufgestelltem Sekundärstrahler, so erhält man die Summe aus $I_c + I_c'$, wo $I_c'$ die Intensität der rück-

[1]) J. R. Dunning, G. B. Pegram, G. A. Fink u. D. P. Mitchell, Phys. Rev. (2) **47**, 278, 1935.

gestreuten Neutronen ist. Die unteren Indizes sollen andeuten, daß die Intensitäten am Ort $c$ in Fig. 1 gemessen sind. Den Reflexionsbruchteil $I_c'/I_c$ bezeichnen wir mit $r$. Als Nachweisschicht diente bei einem Teil der Messungen $10\times2\times0{,}1$ cm³ Cadmium, bei einem anderen Teil $10\times8\times1$ cm³ Eisen und $10\times8\times1$ cm³ Kupfer.

Ein Teil der Vorwärtsneutronen wird dabei ausgeblendet, erreicht also den Sekundärstrahler nicht. Das hat drei Einflüsse zur Folge: a) Die *Zahl der Neutronen*, die den Sekundärstrahler erreichen, wird um einen gewissen Bruchteil vermindert. b) Die auf den Sekundärstrahler auftreffenden langsamen Neutronen, die nicht zurückgestreut werden, erregen dort *$\gamma$-Strahlung*, die in den Nulleffekt eingeht. Dieser Teil des Nulleffekts wird etwas verändert. c) Die Ausblendung langsamer Neutronen durch die Nachweisschicht erzeugt auf dem Sekundärstrahler gewissermaßen einen blinden Fleck. Dieser liegt in der Mitte des Sekundärstrahlers, d. h. in der Nähe des Zählrohres, erscheint vom Zählrohr aus also unter größerem *Raumwinkel* als andere Teile des Sekundärstrahlers. Die Absorption eines Teils der Neutronen in der Nachweisschicht wirkt sich daher stärke aus, als nach Absorptionsvermögen und Fläche zu erwarten wäre. Am stärksten ist der Einfluß auf die $\gamma$-Strahlung, der unter b) erwähnt wurde. Er ist leicht zu messen. Man stellt statt der Cadmium-Nachweisschicht eine $B_2O_3$-Schicht gleicher Größe auf und bestimmt, um welchen Bruchteil die $\gamma$-Strahlung aus dem Sekundärstrahler abnimmt. Bei dieser Aufstellung werden praktisch gleichviele langsame Neutronen absorbiert, wie beim Einschieben der Cadmiumschicht, es entstehen in ihr aber keine $\gamma$-Strahlen. Experimentell ergab sich für das Einschieben einer $B_2O_3$-Schicht, die der Cadmium-Nachweisschicht entspricht, eine Verminderung der $\gamma$-Intensität („Ausblendekorrektion") von 3%, für Eisen- und Kupfer-Nachweisschicht eine solche von 4,7 und 4,5%. Um diesen Bruchteil ist die $\gamma$-Intensität, die vom Sekundärstrahler herrührt, zu vergrößern. Das ist bei Ableitung der Zahlen in Tabelle 3 berücksichtigt.

Die Einflüsse a) und c) bewirken zusammen eine Verminderung der Intensität $I_c'$ der rückgestreuten Neutronen. Es geht dabei eine Korrektion ein, die mit der eben bestimmten Ausblendekorrektion innerhalb der Meßgenauigkeit gleichgesetzt werden kann, da Zählrohr und Nachweisschicht vom Sekundärstrahler aus fast unter dem gleichen Raumwinkel erscheinen. Sie wird erst bei der Ausrechnung von Tabelle 4 berücksichtigt.

Der Reflexionsbruchteil $I_c'/I_c = r$ wurde mit verschiedenen Nachweisschichten gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die negativen Werte bei Kupfer beruhen zweifellos auf Ungenauigkeiten.

Tabelle 3. Reflexionsbruchteil $r$ für langsame Neutronen, gemessen am Ort $c$ der Nachweisschicht.

| Nachweisschicht | Sekundärstrahler | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 5 cm Pb | 5 cm Fe | 5 cm Cu | 10 cm Paraffin |
| Cadmium . . . . . | 0,138 | 0,035 | — 0,034 | 0,15 |
| Eisen . . . . . | — | 0,032 | — | — |
| Kupfer . . . . . | — | — | — 0,024 | — |
| Zusammengefaßt (verschiedenes Gewicht!) . . . . . | 0,138 | 0,033 | — 0,026 | 0,15 |

An Paraffin muß die Messung noch anders ausgeführt werden, weil aus einer als Sekundärstrahler aufgestellten Paraffinschicht auch dann langsame Neutronen nach rückwärts ausgesandt werden, wenn sie nur von schnellen Neutronen getroffen wird. Um diesen Einfluß zu umgehen, wurde folgendermaßen verfahren: In der Anordnung der Fig. 1 wird bei $b$ eine große $B_2O_3$-Schicht eingeschoben, die die ganze Fläche des Bleipanzers bedeckt, und bei $c$ die kleine Cd-Nachweisschicht. Gemessen wird jetzt erstens die Intensität der primären langsamen Neutronen $I_c$ durch den Unterschied mit oder ohne $B_2O_3$ bei fehlendem Paraffinsekundärstrahler, zweitens der von den langsamen Neutronen erregte Anteil $S_1$ der $\gamma$-Strahlung aus dem Paraffinsekundärstrahler durch den Unterschied mit oder ohne $B_2O_3$ mit aufgestelltem Paraffinsekundärstrahler aber bei entfernter Cd-Nachweisschicht; drittens wird die letzte Messung mit Cd-Nachweisschicht wiederholt. Die dabei erhaltene Intensität $S_2$ setzt sich zusammen aus der primären Neutronenintensität $I_c$, aus der $\gamma$-Strahlung aus dem Paraffinsekundärstrahler $S_1$ und aus der gesuchten Intensität $I_c'$ der rückwärtsgestreuten langsamen Neutronen. Daher ist $I_c' = S_2 - S_1 - I_c$. Bei der durchgeführten Messung wurden folgende Ausschlagszahlen des Zählrohrs in je 70 Minuten erhalten: $I_c = 6335 \pm 175, S_1 = 917 \pm 155, S_2 = 8215 \pm 183$. Daraus folgt $I_c'/I_c = 0{,}15$. Das Meßverfahren setzt stillschweigend voraus, daß der im Bor absorbierbare Energiebereich der Neutronen mit dem in Paraffin und Cadmium wirksamen zusammenfällt.

### *3. Umrechnung vom Ort der Nachweisschicht auf die Oberfläche des Sekundärstrahlers.*

Das bisher bestimmte Verhältnis der Intensität der primären zu der der gestreuten Neutronen bezieht sich auf den Ort der Nachweisschicht bei $c$, benötigt wird aber das Verhältnis dicht vor dem Sekundärstrahler bei $d$. Wir bezeichnen die einfallende Intensität je nach dem Ort $c$ oder $d$ mit $I_c$

oder $I_d$, die reflektierte entsprechend mit $I'_c$ und $I'_d$. Aus den Messungen von Ziffer 2 ließ sich zunächst ableiten $I'_c/I_c = r$. Gesucht ist $I'_d/I_d = R$. Um dieses zu erhalten, muß die Intensität der einfallenden Neutronen vom Ort $c$ auf den Ort $d$ umgerechnet werden und die Intensität der rückwärtsgestreuten Neutronen vom Ort $d$ auf den Ort $c$. Das erstere Verhältnis $I_c : I_d$ wird bestimmt, indem man die Nachweisschicht samt Zählrohr bei fehlendem Sekundärstrahler einmal am Ort $c$, dann bei $d$ aufstellt, und jeweils den Unterschied mit oder ohne Nachweisschicht mißt. Es ergab sich $I_c : I_d = 1 : (0{,}68 \pm 0{,}04)$. Das zweite Verhältnis $I'_c : I'_d$ ist hauptsächlich durch den Raumwinkel bestimmt, unter dem der Sekundärstrahler im Durchschnitt von der Nachweisschicht erscheint. Es läßt sich zweiffellos in guter Näherung demjenigen Verhältnis gleichsetzen, das für die Intensität der $\gamma$-Strahlung aus dem Sekundärstrahler an beiden Orten gilt. Man mißt dieses, indem das Zählrohr einmal dicht neben dem Sekundärstrahler aufgestellt und zum anderen Mal, wenn es um $r_0 = 5$ cm davon entfernt wird. Mit Cd-Blech als Sekundär-$\gamma$-Strahler ergab sich dafür $(0{,}56 \pm 0{,}02) : 1$; wir setzen es näherungsweise gleich $I'_c : I'_d$. Um das Verhältnis rückgestreute zu einfallender Intensität, also den Reflexionsbruchteil vom Ort $c$ auf den Ort $d$ umzurechnen, ist daher mit $\dfrac{1}{0{,}68 \cdot 0{,}56} = 2{,}6$ zu multiplizieren.

Der wirkliche Reflexionsbruchteil $R$ wird durch Multiplikation der oben bestimmten Größe $r$, die sich auf die Stelle $c$ bezieht, mit 2,6 erhalten. Die kleine Ausblendekorrektion von Ziffer 2 ist außerdem noch anzubringen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 4. Für Cd und Ag ist aus den in Ziffer 1 des Anhangs genannten Gründen $R = 0$ angenommen.

Tabelle 4.

| Rückstreuender Stoff: | Cd | Cu | Fe | Paraffin | Pb | Ag |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rückgestreuter Bruchteil $R$ . . . . . | 0 | $\sim 0$ | 0,09 | 0,40 | 0,37 | 0 |

*Zusammenfassung.*

1. Die Intensität der durch langsame Neutronen erregten aus Cd, Cu, Fe, H, Pb, Ag austretenden $\gamma$-Strahlen wird unter möglichst gleichen Umständen verglichen (beobachtete relative Ausbeute).

2. Es wird gezeigt, wie aus diesem Verhältnis auf das Verhältnis der erzeugten Quanten (wahre relative Ausbeute) geschlossen werden kann.

3. Die wahre relative Ausbeute für sechs untersuchte Stoffe stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Daraus wird auf eine *wahre absolute Ausbeute* von *ein Quant pro langsames Neutron* geschlossen.

4. Im Anhang wird gezeigt, daß langsame Neutronen nur zu einem mäßigen Bruchteil (9% bei Fe, 40% bei Paraffin) nach rückwärts gestreut werden. Gründe für abweichende Ergebnisse anderer Forscher werden angegeben.

Herrn Professor Bothe danke ich herzlich für sein Interesse an dieser Untersuchung. Herr Dr. Klarmann war wieder so freundlich, die Emanationspräparate herzustellen. Das verwendete Feinsilberblech wurde von der Platinschmelze W. C. Heraeus, Hanau, leihweise zur Verfügung gestellt.

Bei der Untersuchung wurden Hilfsmittel verwendet, die Herrn Professor Bothe von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Preußischen Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt sind.

*Heidelberg*, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Februar 1936.

# Peltierwärme am Element Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer[1]).

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1936.)

Der Peltier-Effekt an der Grenze Kupfer—Kupferoxydul wird als Thermospannung nachgewiesen und seine Temperaturabhängigkeit gemessen, die in Übereinstimmung mit der Theorie auf eine Proportionalität mit der absoluten Temperatur hinweist.

## *I. Fragestellung.*

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über Thermospannungen am Element Metall-Halbleiter-Metall[2]) war es naheliegend, auch den Peltier-Effekt mit heranzuziehen. Entsprechend dem Thermoeffekt müßte im ungleich temperierten $Cu_2O$-Stück ein Volumen- und ein Grenzflächenanteil auftreten. Eine Möglichkeit, die Peltier-Wärme am $Cu_2O$-Stück mit Temperaturgefälle nachzuweisen, wäre die nach dem Stromdurchgang feststellbare Änderung der Thermospannung, die an sich schon durch das Temperaturgefälle vorhanden ist. Nun muß aber berücksichtigt werden, daß die Peltier-Wärme an der Grenze in einem sehr begrenzten Volumen frei wird, bei kleiner Wärmekapazität also eine große Temperaturänderung erzeugt, während im Volumen, wenn es als eine räumlich ausgedehnte Grenzschicht angesehen wird, eine große Kapazität vorliegt. Deswegen ist der Nachweis des Volumeneffektes — wie sich auch experimentell zeigen läßt — nicht möglich.

Die Untersuchung des Grenzeffektes, auf den sich zwangsweise die Messungen beschränken mußten, kann zum Ziel entweder die Bestimmung des Absolutwertes oder die der Temperaturabhängigkeit der Peltier-Wärme haben. Von beiden Größen lassen sich theoretische Abschätzungen treffen und so Berechnung und Messung miteinander vergleichen.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich allein mit der Temperaturabhängigkeit.

## *II. Versuchsanordnung.*

*1. Schaltung.* Der Peltier-Effekt wurde nach dem Stromdurchgang als Thermoeffekt nachgewiesen. Die Schaltung zeigt Fig. 1. Während die

---

[1]) Vorläufige Mitteilung (Stuttgarter Vortrag): Phys. ZS. **36**, 755, 1935; ZS. f. techn. Phys. **11**, 361 (Berichtigung S. 648), 1935. — [2]) G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 247, 1933; **91**, 124, 1934.

Platinkontakte 1 und 2 mit 3 und 4 verbunden sind, wird ein am Milliamperemeter mA abgelesener Strom durch das $Cu_2O$-Stück geschickt, nach Ablauf einer gemessenen Zeit plötzlich 1 und 2 mit 5 und 6 verbunden und der Ausschlag am Galvanometer $G$ (Empfindlichkeit $10^{-9}$ Amp./Skt.) abgelesen. Der Schalter *Sch* ermöglicht die Umkehrung der Primärstromrichtung. Der veränderliche Widerstand $W$ dient zur Einstellung des Widerstandes im Stromkreis mit Galvanometer und $Cu_2O$-Stück, der für alle Temperaturen der $Cu_2O$-Probe stets gleich groß sein muß. Dieser Abgleich des Widerstandes ist mit Hilfe des Milliamperemeters, das stets auf den gleichen Wert eingestellt wird, möglich.

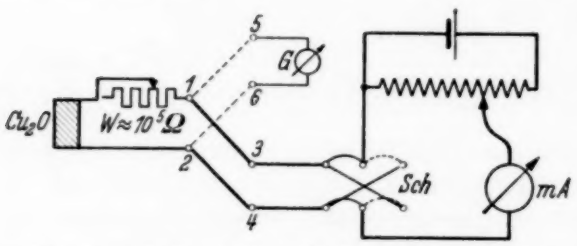



**Fig. 1. Schaltung zum Nachweis des Peltier-Effektes durch Thermospannungsmessung.**

*2.* $Cu_2O$*-Proben und Elektroden.* Zur Untersuchung gelangten $Cu_2O$-Proben (etwa $15 \times 7 \times 1$ mm³), die mit einer Stichflamme an den zwei gegenüberliegenden kleinsten Flächen durch Reduktion Kupferelektroden erhielten. Hieran wurden Metallelektroden gelötet und auf diese Kupferschichten im Vakuum aufgedampft, die sich bis fast zur Mitte des $Cu_2O$-Stückes erstreckten und nur einen einige Millimeter breiten unbedeckten Streifen freiließen. Durch diese aufgedampften Schichten konnte der Übergang vom Metall zu dem Halbleiter auf das mittlere, von der reduzierenden Flamme unbeeinflußte Stück verlegt werden. Bei einigen dieser Stücke wurde von dieser Vorsichtsmaßnahme abgesehen. Die $Cu_2O$-Proben waren in allen Fällen grobkristalline Platten. — Das Metall-Kupferoxydul-Metall-Element wurde an den Metalldurchschmelzungen eines verlängerten Schliffes angesetzt, in ein Glasrohr eingeführt, an der Pumpe ausgeheizt und abgeschmolzen. Die Erwärmung der Proben während der Messung erfolgte in einem elektrischen Ofen.

## *III. Messungen.*

*1. Zeit-, Stromabhängigkeit, Vorzeichen.* Der nach einem Stromdurchgang von etwa 1 mA am Galvanometer beobachtete Ausschlag erwies sich in der Form der Fig. 2 von der Zeitdauer des Stromdurchganges (Primärstrom) abhängig. Die Energiezufuhr bzw. -abfuhr an der Grenze ist zwar proportional der Zeit $t$ und der Stromstärke $i$, also $iqt$, da aber der Verlust durch Wärmeausgleich exponentiell mit der Zeit verläuft ($e^{-ct}$), so ist von

der Energiezufuhr nach der Zeit $t$ nur noch der Teil $Q = \int_0^t iqe^{-ct}\,dt$ übrig, ein Ausdruck, der wegen der Grenzbedingung $Q = 0$ für $t = 0$ übergeht in

$$Q = \frac{iq}{c} - \frac{iq}{c}e^{-ct} = k - ke^{-ct}. \qquad (1)$$

Die Wärmemenge $Q$ ist nach der Zeit $t$ an der Lötstelle frei und erzeugt eine Thermospannung, die kurz nach der Beendigung des Stromdurchganges mit einem Galvanometer gemessen wird. Während der Zeit zwischen dem Aufheben des Primärstromes und Messen des Thermospannungsausschlages liegt eine Zeit, während der nur ein Energieausgleich stattfindet. Da die Meßzeit gegenüber der Zeit des Stromdurchganges vernachlässigt werden kann, wird sie in der Ableitung nicht mitberücksichtigt.

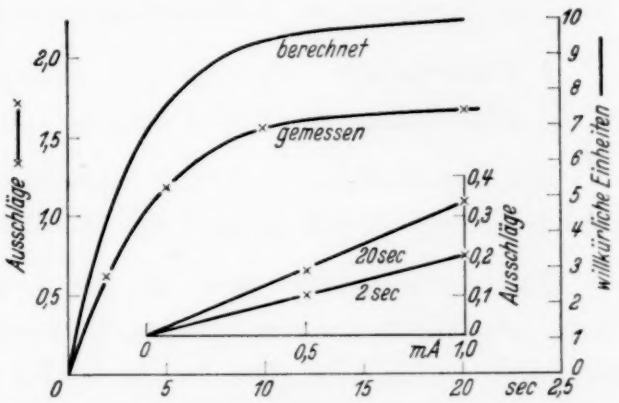



**Fig. 2. Durch den Peltier-Effekt hervorgerufene Thermospannung in Abhängigkeit von der Zeit des Stromdurchganges und (im Innenfeld) von der Primärstromstärke. × × × gemessene Werte, ausgezogene Kurve — errechnet.**

In erster Näherung ist der Galvanometerausschlag der Thermospannung und diese der Erwärmung bzw. Abkühlung der „Lötstelle" proportional. Wenn das zutrifft, dann muß bereits die Beziehung (1) die Abhängigkeit der Galvanometerausschläge von $i$ und $t$ angeben.

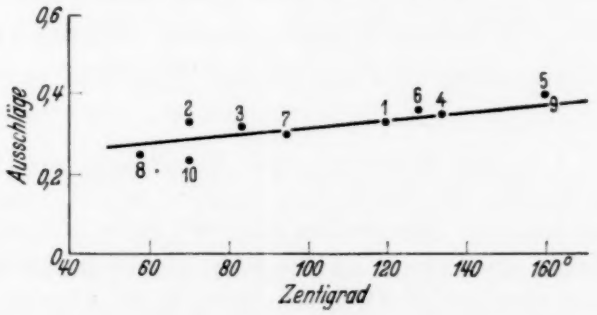



**Fig. 3. Temperaturabhängigkeit an einer Probe mit angelöteten Elektroden. 1 bis 10 Reihenfolge der Messungen.**

Daß diese Beziehung die beobachtete Kurvenform beschreibt, zeigt Fig. 2. (Bei der Rechnung wurde $k = 10$ und $c$ entsprechend einer Halbwertszeit von 2,5 Sekunden gleich 0,27 gesetzt.) Die gemessene Abhängigkeit von $i$ enthält Fig. 2 im Innenfeld. Wie die Beziehung (1) verlangt, besteht Proportionalität mit $i$.

Man geht also sicher nicht fehl, den Galvanometerausschlag in erster Näherung proportional $Q$ zu setzen.

Das Vorzeichen des beobachteten Ausschlages läßt erkennen, daß an der Stelle, an der die Elektronen in das $Cu_2O$ treten, Erwärmung auftritt.

*2. Temperaturabhängigkeit.* Aus den Kurven von der Art der Fig. 2, die für verschiedene Temperaturen aufgenommen wurden, lassen sich für festgehaltene Stromstärken und gleiche Zeitdurchgänge Kurven entnehmen, die ein Maß der Abhängigkeit des Peltier-Effektes von der Temperatur sind. Für die Proben mit den angelöteten Elektroden ist die Abhängigkeit in Fig. 3 wiedergegeben[1]).

## *IV. Besprechung der Ergebnisse.*

*1. Fehlerquellen.* Für die Bewertung der aufgenommenen Kurven ist die Abschätzung der Fehler wichtig.

Zur Feststellung, daß der beobachtete Ausschlag nicht durch die Grenzen Metall-Metall bedingt war, wurden Kontrollmessungen ausgeführt.

Joulesche Wärme, die sich bei zu großen Übergangswiderständen hätte bemerkbar machen können, ist unabhängig von der Stromrichtung. Gemessen wurde aber stets der Ausschlag nach beiden Seiten und daraus das Mittel gebildet. Vorgänge dieser Art können also nicht zur Erklärung oder Entstellung der Ergebnisse mit herangezogen werden.

Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit der Metalle mit der Temperatur ist so gering, daß sie die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Peltier-Effektes nicht erklären kann. Ebensowenig vermag es die des $Cu_2O$. Nach Vogt[2]) steigt die Wärmeleitfähigkeit des $Cu_2O$ mit steigender Temperatur. Dies Verhalten könnte nur eine Abnahme der Peltier-Wärme mit steigender Temperatur und nicht eine Zunahme zur Folge haben.

---

[1]) Bei der folgenden Anordnung ergaben sich nichtreproduzierbare Ergebnisse: $Cu_2O$-Platten (etwa $1 \times 5 \times 5\,mm^3$) bekamen Gold- bzw. Kupferelektroden auf den großen Flächen aufgedampft. Diese wurden, wie Fig. 4 zeigt, als Pakete zwischen federnde Stäbe *S* zusammengepreßt. Die Bügel *B*, aus dünnem Blech geschnitten (z. B. Kupfer) und in der Mitte, an der Falzstelle mit einer Einschnürung versehen, übermittelten den Stromdurchgang, eine Glimmerschicht *G* erschwerte den Wärmeausgleich zwischen den aufgedampften Elektroden. Durch diese Aneinanderreihung von drei bis vier $Cu_2O$-Stücken konnte die Größe des Ausschlages auf den sechs- bis achtfachen Betrag des an einer Grenzschicht zu erwartenden Effektes gesteigert werden. — Das Ergebnis mit dieser Anordnung gibt Fig. 5 wieder. Mit steigender Temperatur sinkt der Effekt sehr schnell und kehrt bei abnehmender Temperatur nicht wieder auf die Ausgangswerte zurück. Vermutlich handelt es sich hier um einen mit zunehmender Temperatur abnehmenden Übergangswiderstand zwischen den aufgedampften und angelegten Metallelektroden, der bei höheren Temperaturen einen schnelleren Wärmeausgleich zwischen den hintereinander geschalteten Elementen ermöglicht. — [2]) W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930.

*2. Folgerungen.* Nach der Theorie ist der Peltier-Effekt proportional der Größe $T \ln A$, worin für Halbleiter (Nichtentartung) $A = \text{const}\, n\, T^{-3/2}$ und für Metalle (Entartung)

$$\ln A = c_1 \frac{n^{2/3}}{T} - c_2\, T\, n^{-2/3}$$

($n$ Elektronenkonzentration, $c_1, c_2$ Konstanten) bedeuten. An der Grenze Metall-Halbleiter setzt sich der Gesamtbetrag des Peltier-Effektes entsprechend den verschiedenen Werten von $A$ für Metall und Halbleiter aus einer

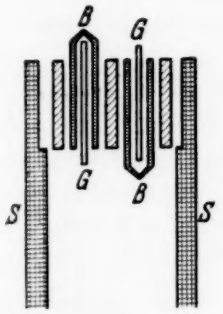



Fig. 4.
Versuchsanordnung. *S*: federnde Stäbe, *B*: dünne Metallbügel, *G*: Glimmerblättchen.

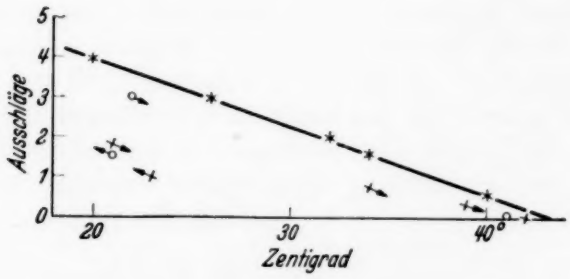



Fig. 5.
Temperaturabhängigkeit an den Proben mit aufgedampften Elektroden.

Summe von zwei verschiedenartigen Ausdrücken zusammen, von denen der zum Metall gehörige temperaturabhängige Anteil gegenüber dem des Halbleiters zu vernachlässigen ist. In erster Näherung ist deshalb die Peltier-Wärme wegen $T \ln A$ Halbleiter proportional $T$. Eine $T$-proportionale Gerade mit passend gewähltem Anfangspunkt in Fig. 3 eingetragen, läßt erkennen, daß die gemessenen Punkte um diese Gerade streuen.

An der Grenze von Metall und Halbleiter bedeutet die Beobachtung von besonderen Erscheinungen, wie sie der Sperrschichtphotoeffekt und die Gleichrichterwirkung sind, keine Überraschung mehr. Als Folgerung der hier gemachten Beobachtung kann das normale, der Theorie nicht widersprechende Verhalten der Temperaturabhängigkeit des Peltier-Effektes an der Grenze Metall-Kupferoxydul angeführt werden.

*Erlangen*, Physikalisches Institut der Universität, März 1936.

# Ein neues Interferenzsystem an bestäubten Spiegeln.

Von **M. Renninger** in Stuttgart.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1936.)

Die Interferenzerscheinung an bestäubten Spiegeln ist eine Überlagerung aus *drei* Ringsystemen von sämtlich *gleichem Ringabstand*, 1. den Haidingerschen, 2. den Queteletschen Ringen und 3. einem bisher unbekannten System, den *„Staubringen hoher Ordnung"*. Letzteres entsteht durch Interferenz eines an der Staubschicht nur gestreuten, mit einem vor und nach der Streuung an der Spiegelfläche reflektierten Strahl. Seine bemerkenswerteste Eigenschaft, die auch seinen experimentellen Nachweis ermöglicht, ist die, daß die Ringe bei einer Drehung des Spiegels stehen bleiben, während sich die Haidingerschen mit dem Spiegel, die Queteletschen doppelt so schnell drehen. Die Abbildung der Haidinger-Ringe geschieht im *Unendlichen*, die der Quetelet-Ringe *„virtuell"* um das Spiegelbild der Lichtquelle, während sich die „Ringe hoher Ordnung" *reell* in der Entfernung Lichtquelle—Spiegel nach dem Austritt aus letzterem fokussieren.

## *1. Einleitung.*

Fällt ein enges paralleles Lichtbündel auf einen Spiegel, dem planparallel eine schwach lichtstreuende Schicht gegenübersteht — z. B. einen bestäubten Glasspiegel —, so zeigt sich die durch die Staubschicht erhellte Umgebung des reflektierten Bündels durchzogen von Interferenzkegeln, Kreiskegeln um die Spiegelnormale als Achse.

Beteiligt sind an dieser Erscheinung zunächst zwei schon bekannte Interferenzsysteme, die Haidingerschen Ringe gleicher Neigung und die von Newton entdeckten sogenannten Queteletschen Ringe[1]). Die ersteren entstehen nach Fig. 1a durch Interferenz zwischen dem an einem Teilchen nach rückwärts gestreuten und dem nach vorwärts gestreuten und reflektierten Licht[2]). Bei den Quetelet-Ringen wird der eine der inter-

[1]) Siehe z. B. C. V. Raman u. G. H. Datta, Phil. Mag. **42**, 826, 1921. —
[2]) Bei ihrer gewöhnlichen Erzeugungsweise befindet sich an Stelle der lichtstreuenden Schicht eine ebenfalls spiegelnde Fläche und die Interferenz erfolgt zwischen den beiden *reflektierten* Strahlen nach Fig. 1b. Infolge des Reflexionsgesetzes genügt dann natürlich zur Beobachtung des Streifensystems nicht wie hier eine einzige Einfallsrichtung, sondern nur allseitige Inzidenz. In der hier behandelten Erzeugungsweise wurden sie andererseits z. B. von P. Selényi (Ann. d. Phys. **35**, 444, 1911) eingehend untersucht. Der umgekehrte Strahlengang gegenüber Fig. 1a, an den man zunächst auch denken möchte als Möglichkeit, daß nämlich die *Streuung* nach vorwärts des einen der interferierenden Strahlen erst *nach der Reflexion* am Spiegel erfolgt, gibt nicht Anlaß zu Ringen, d. h. *Austrittsrichtungen* gleichen Gangunterschiedes. Es bestehen dabei nur *Eintrittsrichtungen* gleichen Gangunterschiedes, so daß je nach Eintrittsrichtung *alle Austrittsrichtungen* gleichzeitig hell *oder* dunkel sind.

ferierenden Strahlen gestreut und dann reflektiert, der andere zuerst reflektiert und dann am *selben Teilchen* um *denselben* Winkel gestreut (Fig. 2a). In übertragenem Sinne läßt sich dies auch auffassen als Interferenz zwischen dem an einem Teilchen und dem an seinem Spiegelbild gestreuten Licht. Fig. 2b zeigt dies. Man erkennt daraus die Erscheinung als identisch mit der von einem Beugungsgitter aus nur zwei Strichen (oder Punkten in diesem Fall) erzeugten.

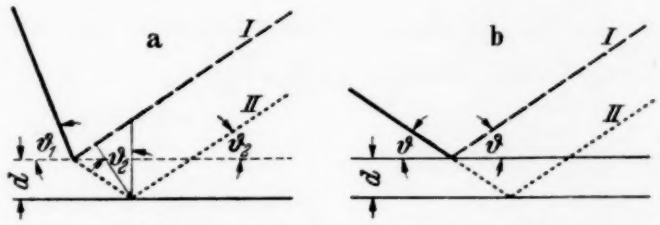



Fig. 1. Strahlengang bei den Haidingerschen Ringen. a) bei lichtstreuender, b) bei reflektierender Vorderfläche. (Brechung nicht berücksichtigt.)

Aber mit diesen beiden bekannten Interferenzsystemen sind die Komponenten, aus denen sich die zu beobachtende Erscheinung überlagert, noch nicht erschöpft. Ein *drittes* scheint bisher unbeachtet geblieben zu sein. Sein Auftreten läßt sich gerade aus der übertragenen Darstellung der Queteletschen Ringe in Fig. 2a fordern. Denn die Streuung an einem Teilchen und seinem Spiegelbild kann ja nicht nur, so wie dort dargestellt, um *kleine* Winkel erfolgen, sondern (nach Fig. 3b) auch um solche, für die $\vartheta_2'$ sein Vorzeichen umkehrt. Dieser Fall bedeutet zwar nichts anderes als *dieselbe* Interferenz in *höherer Ordnung*. Der tatsächliche Strahlverlauf ist jedoch ein ganz anderer. Es wird nämlich der eine der interferierenden Strahlen abgebeugt ohne Reflexion, während der andere *vor und nach* der Abbeugung eine Reflexion erleidet (Fig. 3a). Außerdem überlagern sich ja richtungsmäßig diese hohen Ordnungen den niederen.

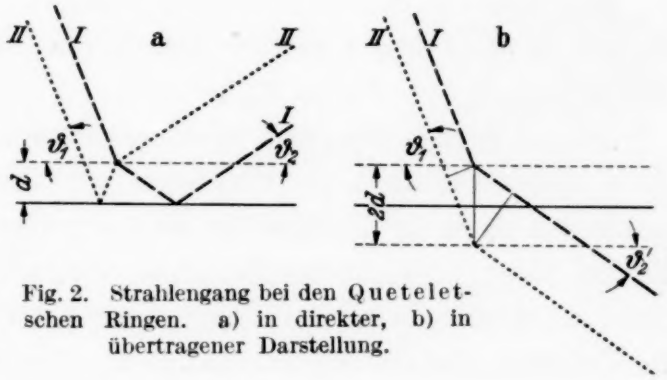



Fig. 2. Strahlengang bei den Queteletschen Ringen. a) in direkter, b) in übertragener Darstellung.

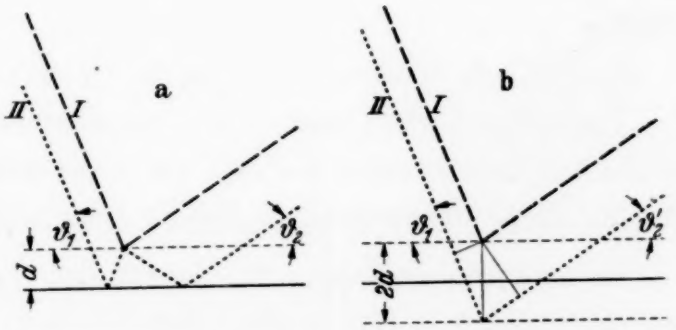



Fig. 3. Strahlengang bei den „Staubringen hoher Ordnung". a) in direkter, b) in übertragener Darstellung.

*2. Interferenzbedingungen und Ringabstand.*

Der Gangunterschied $s$ zwischen den beiden interferierenden Strahlen läßt sich für die drei Interferenzsysteme aus den Fig. 1b, 2b, 3b leicht entnehmen[1]).

Er ist für die *Haidinger-Ringe* bekanntlich identisch mit dem für die Röntgeninterferenzen geltenden:

$$s = 2\,d \sin \vartheta_2,$$

für die *Quetelet-Ringe*:

$$s = 2\,d\,(\sin \vartheta_1 - \sin \vartheta_2),$$

und für das *noch unbekannte Ringsystem*:

$$s = 2\,d\,(\sin \vartheta_1 + \sin \vartheta_2).$$

Aus diesen Formeln ist nun ohne weiteres ersichtlich, daß der *Streifenabstand* in allen drei Systemen der gleiche ist, da nämlich für alle drei $(\partial s/\partial \vartheta_2)_{\vartheta_1 = \text{const}} = 2\,d \cos \vartheta_2$ ist.

Also: Aus *drei Ringsystemen von genau gleichem Ringabstand,* von denen eines noch unbekannt ist, überlagert sich die Interferenzerscheinung an bestäubten Spiegeln[2]). Selbst für die bekannten Quetelet-Ringe scheint mir die bei aller Wesensverschiedenheit verblüffende Ähnlichkeit mit den Haidingerschen bisher noch kaum beachtet worden zu sein. Ebensowenig die Tatsache, daß sie sich überhaupt nur überlagert von den Haidingerschen beobachten lassen (wenigstens in monochromatischem Licht, siehe unten).

*3. Weitere Eigenschaften der drei Ringsysteme.*

Das dritte System stellt nun in mancher Beziehung eine gewisse Symmetrie der Eigenschaften her, wie schon aus den Fig. 1 bis 3 und weiterhin aus der Zusammenstellung in Tabelle 1 zu ersehen ist.

*a) Interferenzordnung.* In Zeile 3 der Tabelle ist eingetragen die Interferenzordnung für die Reflexionsrichtung: $\vartheta_1 = \vartheta_2$. Diese Ordnung ist für das dritte Interferenzsystem doppelt so groß wie für die Haidinger-Ringe, weshalb ich es mit dem Namen „Staubringe hoher Ordnung" bezeichne. Für den Quetelet-Ring durch die Reflexionsrichtung ist $n$ bekannt-

---

[1]) Wir setzen aus Gründen größerer prinzipieller Einfachheit voraus, daß die Staubschicht sich nicht auf einer spiegelnden und brechenden Fläche befindet, sondern daß vor und hinter ihr das optische Medium gleich dicht ist. Die Formeln lassen sich natürlich leicht auf den im allgemeinen experimentell verwirklichten Fall übertragen, wo diese Bedingung nicht erfüllt ist, also etwa den nächstliegenden Fall eines bestäubten Glasspiegels (siehe Anm. 1, S. 332). — [2]) Hinzu kommt noch eine nach Anmerkung 2, S. 326 von der Einfallsrichtung abhängige interferenzbedingte Gesichtsfeldaufhellung.

Tabelle 1.

| | | | Haidinger-Ringe | Quetelet-Ringe | Ringe hoher Ordnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Reihenfolge der Strahlablenkungen | Strahl I | Beugung | Beugung—Reflexion | Beugung |
| | | Strahl II | Beugung—Reflexion*) | Reflexion—Beugung | Reflexion—Beugung—Reflexion |
| 2 | Gangunterschied $s$ zwischen I u. II (Helle Ringe für $s = n\lambda$) | | $2d \sin \vartheta_2$ | $2d (\sin \vartheta_1 - \sin \vartheta_2)$ | $2d (\sin \vartheta_1 + \sin \vartheta_2)$ |
| 3 | Ordnung $n$ für $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$ | | $\frac{2d \sin \vartheta}{\lambda}$ | 0 | $\frac{4d \sin \vartheta}{\lambda}$ |
| 4 | $\left(\frac{\partial \vartheta_2}{\partial \vartheta_1}\right)_{s = \text{const}}$ | | 0 | $\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2}$ | $-\frac{\cos \vartheta_1}{\cos \vartheta_2}$ |
| 5 | | Für $\vartheta_1 = \vartheta_2$ | 0 | 1 | $-1$ |
| 6 | Daraus Ringdrehung $\omega$ bei Spiegeldrehung $\omega_0$ | | $\omega_0$ | $2\omega_0$ | 0 |
| 7 | Abbildungsort | | $\infty$ | *Virtuell* um das Spiegelbild der Lichtquelle | *Reell* in der Entfernung Lichtquelle—Spiegel nach dem Austritt aus letzterem |

*) Siehe Anmerkung 2, S. 326.

lich = 0. Die Quetelet-Ringe lassen sich deshalb auch leicht mit weißem Licht beobachten. Der Ring nullter Ordnung durch das direkt reflektierte Lichtbündel ist dann ein „achromatischer" Ring, die benachbarten Ringe sind 1., 2., 3. usw. Ordnungen.

*b) Verhalten bei Spiegeldrehung.* Der in Zeile 4 der Tabelle aufgeführte Differentialquotient $(\partial \vartheta_2/\partial \vartheta_1)_{s=\text{const}}$ gibt Aufschluß über die Bewegung der Ringe bei Änderung von $\vartheta_1$, d. h. bei einer Drehung des Spiegels. Betrachtet man speziell wieder die Umgegend des direkten Reflexes, $\vartheta_1 = \vartheta_2$, so vereinfachen sich die Werte in Zeile 5 zu 0, 1, — 1. — Diese Werte haben offenbar folgende Bedeutung:

Für die *Haidinger-Ringe* ändert sich $\vartheta_2$ überhaupt nicht bei der Spiegeldrehung. Sie drehen sich *starr mit dem Spiegel* mit. Der direkte Reflex des einfallenden Strahles streicht durch sie hindurch. Für die *Quetelet-Ringe* ändern sich beide Winkel in gleichem Maße, sie drehen sich mit *doppelter Spiegelgeschwindigkeit*, d. h. mit der Geschwindigkeit des direkten Reflexes, durch den ja der Ring nullter Ordnung immer hindurchgeht. Bei den *„Ringen hoher Ordnung"* dagegen ist die Änderung von $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$ entgegengesetzt gleich groß, d. h. sie *bleiben* bei der Spiegeldrehung *stehen*.

Außerdem muß sich bei der Spiegeldrehung nach Anmerkung 2, S. 326 eine abwechselnde Aufhellung und Verdunkelung des Gesamtgesichtsfeldes überlagern.

*c) Abbildungsort der Ringe.* Selbstverständlich ist die eingangs der Einfachheit halber gegebene Voraussetzung eines *engen* einfallenden Bündels unwesentlich. Auch ein ausgedehntes Parallelbündel erzeugt die Interferenzen, die dann allerdings zur Sichtbarmachung eines Abbildungsobjektivs bedürfen. Denn bei parallelem Lichteinfall, d. h. punktförmiger Lichtquelle im Unendlichen, bilden sich alle drei Interferenzsysteme ebenfalls ins Unendliche ab.

Eine interessante Variation der Versuchsbedingungen besteht aber darin, daß die punktförmige *Lichtquelle* sich *im Endlichen* befindet, d. h. daß den Spiegel eine Kugelwelle trifft. Dann unterscheiden sich nämlich wiederum die drei Systeme in bemerkenswerter und charakteristischer Weise bezüglich ihres Abbildungsortes (Tabelle 1, Zeile 7).

Die *Haidinger-Ringe* bilden sich nach wie vor ins *Unendliche* ab, denn der Gangunterschied ist unabhängig von $\vartheta_1$, gleicher Gangunterschied besteht für alle Strahlen gleicher Richtung $\vartheta_2$ (Fig. 4a).

Bei den *Quetelet-Ringen* bilden die Richtungen gleichen Gangunterschiedes nach ihrem Austritt aus dem Spiegel divergente Bündel. D. h. die Abbildung dieser Ringe ist *„virtuell"*. Z. B. haben ja keinen Gangunterschied alle direkt reflektierten Strahlen, d. h. das (virtuelle) Spiegelbild der Licht-

quelle ist zugleich Bildpunkt für Strahlen ohne Gangunterschied. Abbildungsort für das Ringsystem ist die Ebene durch dieses Spiegelbild, senkrecht zur mittleren Austrittsrichtung, oder wohl noch besser die Kugel um die Spiegelmitte mit dem Halbmesser Lichtquelle—Spiegel (Fig. 4b).

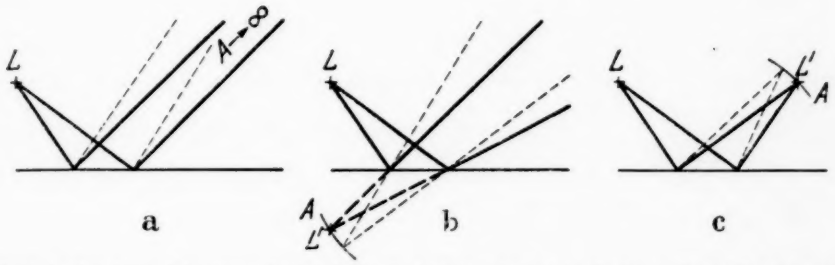



Fig. 4. Bündel gleichen Phasenunterschieds zwischen den interferierenden Strahlen bei Einfall einer Kugelwelle. a) für die Haidingerschen, b) für die Queteletschen Ringe, c) für die „Ringe hoher Ordnung". *L* Punktförmige Lichtquelle, *A* Abbildungsfläche.

Zur objektiven Sichtbarmachung der Ringe muß also hiernach ihre virtuelle Abbildung mittels einer Linse in eine reelle verwandelt, die Divergenz der Bündel gleichen Gangunterschiedes in eine Konvergenz verwandelt werden.

Die *„Ringe hoher Ordnung"* dagegen bilden sich von selbst (annähernd) *reell* ab. Denn hier sind Richtungen gleichen Gangunterschiedes nach dem Austritt aus dem Spiegel konvergent. Einzusehen ist dies leicht auf Grund der Tatsache, daß $(\partial\,\vartheta_2/\partial\,\vartheta_1)_s = -1$ [siehe oben *b*]. Dies bedeutet, daß alle Strahlen gleichen Gangunterschiedes gleiche Ablenkung $\vartheta_1 + \vartheta_2$ erfahren haben. Strahlen gleicher Ablenkung an einer ebenen Fläche fokussieren sich aber bekanntlich nach dem Austritt aus dieser Fläche in der Entfernung der Lichtquelle von ihr (wenigstens solche, für die der Unterschied zwischen $\vartheta_1$ und $\vartheta_2$ nicht groß ist) (vgl. den Braggschen Röntgenspektrographen). Als Abbildungsort kann wiederum dieselbe Kugel wie oben bei den Quetelet-Ringen bezeichnet werden, nur hier der *vor* dem Spiegel, dem Spiegelbild der Lichtquelle *gegenüber*liegende Bereich derselben (Fig. 4c).

### *4. Experimenteller Nachweis.*

Wie steht es nun nach dem Bisherigen mit der Möglichkeit, die drei Ringsysteme, die doch immer gemeinsam auftreten, getrennt nachzuweisen? Leicht ist dies für die beiden ersten. Will man die *Haidinger-Ringe* allein bekommen, so hat man nur statt der punktförmigen eine ausgedehnte Lichtquelle zu verwenden und es mitteln sich die beiden anderen heraus. Die *Quetelet-Ringe* sind am bequemsten mit *weißem Licht* für sich allein zu erhalten, das die beiden anderen infolge ihrer hohen Ordnung unterdrückt. (Jedoch auch in monochromatischem Licht sind sie subjektiv verhältnismäßig leicht zu erkennen an ihrem Mitdrehen mit dem Spiegelbild der Lichtquelle.)

Größere Hindernisse dagegen stellen sich einem Nachweis der bisher unbekannten „R. h. O." entgegen. Subjektiv war es mir unmöglich, sie aus den beiden anderen herauszuerkennen. Das ist insofern verständlich, als für dieses System verhältnismäßig große Abbeugungswinkel an den Staubteilchen notwendig sind, so daß seine Intensität von vornherein geringer zu erwarten ist als die der beiden anderen.

Ich habe nun versucht, es wenigstens *photographisch* nachzuweisen und rein darzustellen mit Hilfe seiner Eigenschaft des Stehenbleibens bei der Spiegeldrehung. Benutzt habe ich hierzu ein normales Spektrometer, in dessen Achse der Spiegel justiert war. Der monochromatisch beleuchtete Kollimatorspalt diente als Lichtquelle, die durch das Kollimatorobjektiv ins Unendliche verlegt wurde. Somit mußten sich auch alle drei Ringsysteme in einer auf $\infty$ eingestellten Kamera abbilden. Eine solche war auf dem Fernrohrträger des Spektrometers an Stelle des Fernrohrs befestigt so, daß das direkt reflektierte Lichtbündel den Spektrometerspalt in die Plattenmitte abbildete. Die Anordnung gestattete so, mit Hilfe des Spektrometer-Teilkreises Kamera und Spiegel unabhängig voneinander um meßbare Winkel um die Spektrometerachse zu drehen. Daß die Lichtquelle nicht punkt- sondern strichförmig war, ist ohne Bedeutung, weil die Längsausdehnung des Spaltes ja tangentiell zu den Ringen ist.

Der Spiegel war eine oberflächenversilberte Planglasplatte, der die Staubschicht auf einer ebensolchen Platte in 15 $\mu$ Abstand gegenüberstand[1]). Wegen der verhältnismäßig hohen Ordnung der gesuchten Ringe ist gute Parallelität zwischen Spiegel und Staubschicht notwendig. Diese ließ sich durch Distanzierung mittels zwischengelegter Aluminiumfolie befriedigend erreichen. Die verhältnismäßig großen Abbeugungswinkel an den Staubteilchen, welche das gesuchte Ringsystem voraussetzt, machten eine Staubschicht wünschenswert, die noch unter großen Winkeln möglichst hohe Streuintensität liefert. Als gut geeignet erwies sich eine Sublimation von Ammoniumchloriddampf.

Fig. 5 bis 9 zeigen die gewonnenen Aufnahmen. In der Mitte ist jeweils das Bild der Lichtquelle, des Spektrometerspaltes. Zwecks Sichtbarmachung dieses stark überstrahlten Spaltbildes wurde jeweils seine Umgebung beim Kopieren der Originalaufnahmen länger belichtet, daher die helle Kreisfläche.

Fig. 5 gibt das *Gemisch* aller drei Systeme, das bei stehendem Spiegel und Kamera zu ersehen ist.

[1]) Für diesen Fall, daß die Interferenzen an einer *Luft*platte erzeugt und in *Luft* beobachtet werden, gelten übrigens unsere unter Vernachlässigung der Brechung abgeleiteten Formeln *genau*. Die Brechungswirkung ist nur die einer zwischengeschalteten Planparallelplatte (siehe Anm. 1, S. 328).

In Fig. 6 ist das Ergebnis einer Aufnahme, bei der der Spiegel stehen blieb und die Kamera in (15) äquidistanten Schritten um möglichst genau ein ganzzahliges Vielfaches (das Doppelte) der Streifenbreite gedreht wurde. Wie zu erwarten, sind hierdurch die Interferenzen ziemlich vollständig *herausgemittelt*. Damit ist die *Gegenprobe* vorweggenommen.



Fig. 5. Interferenz*gemisch* bei stehendem Spiegel und stehender Kamera.

Und Fig. 7 gibt nun eine Aufnahme, bei der die *Kamera stehen* blieb und der *Spiegel gedreht* wurde. Die Haidinger- und Quetelet-Ringe sind hierdurch bestimmt ebenso gut ausgemittelt wie in Fig. 6. Trotzdem sind deutliche Interferenzstreifen geblieben. D. h. dies sind die gesuchten „*Ringe hoher Ordnung*" in Reindarstellung.

Zur Ergänzung sind in Fig. 8 und 9 noch die beiden andern Systeme mit derselben Anordnung für sich allein aufgenommen. In Fig. 8 ist



Fig. 6. *Ausmittelung* aller drei Interferenzsysteme durch Drehung der Kamera.

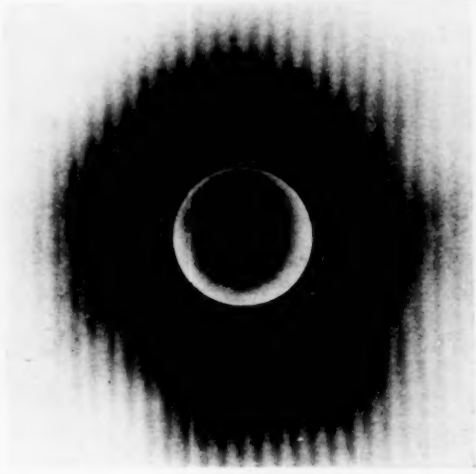


Fig. 7. „*Ringe hoher Ordnung*" isoliert durch Drehung des Spiegels bei stehender Kamera.

*Spiegel und Kamera gemeinsam gedreht*. Hierdurch sind die Quetelet-Ringe und die neuen ausgemittelt, die Haidingerschen bleiben übrig. Und in Fig. 9: *Kamera* jeweils um *doppelt so viel* gedreht wie der Spiegel. Das sind die *Quetelet*-Ringe in Reindarstellung. Man sieht den Ring nullter Ordnung durch das Spaltbild.

Über das Intensitätsverhältnis der drei Systeme läßt sich wenig Allgemeingültiges aussagen. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, vom

Streuvermögen der Staubschicht, vom Reflexionsvermögen des Spiegels. Nimmt z. B. letzteres ab, so leiden darunter hauptsächlich die Quetelet-Ringe und die „R. h. O.", nicht dagegen die Haidingerschen, da bei ihnen die Intensität im allgemeinen durch den stark abgebeugten und nicht



Fig. 8. *Haidinger-Ringe* isoliert durch gemeinsame Drehung von Spiegel und Kamera.

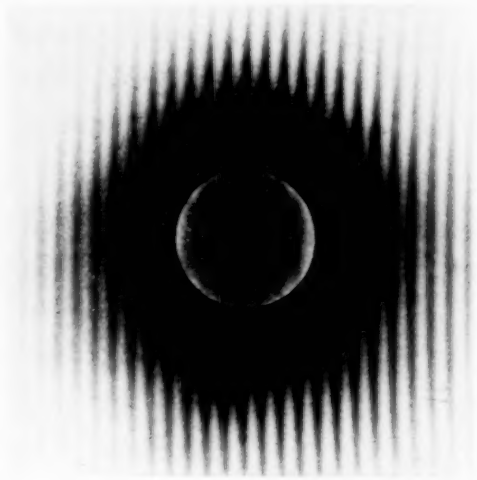


Fig. 9. *Quetelet-Ringe* isoliert durch Drehung von Kamera und Spiegel im Verhältnis 2:1.

reflektierten der beiden interferierenden Strahlen bestimmt sein wird. Die „R. h. O." werden wohl immer die am wenigsten ausgeprägten sein, außer wegen der großen Streuwinkel vor allem auch wegen der höheren Ordnung, die an die Planparallelität der Staubschicht höhere Anforderungen stellt.

Es mag sich vielleicht die Frage erheben, ob die Möglichkeiten von interferierenden Strahlen durch die drei behandelten Streifensysteme nun wirklich erschöpft sind, oder ob sich etwa noch weitere finden lassen. Ich glaube, letzteres verneinen zu können für den vorausgesetzten Fall, daß die streuende Fläche *nicht* auch *reflektierend* ist. Ist sie das jedoch — und im wirklichen Experiment wird sie es meistens sein —, so lassen sich durch Mehrfachreflexionen noch neue Kombinationen finden, die mir aber doch von geringerer prinzipieller Bedeutung zu sein scheinen. Z. B. fanden Raman und Datta (l. c.), die die Quetelet-Ringe in erschöpfender Weise behandelten, solche durch Mehrfachreflexion entstandene Quetelet-Ringe von anderem Ringabstand. Ähnliche Zusatzsysteme dürften sich auch zu den „Ringen hoher Ordnung" finden lassen.

Herrn Professor Dr. P. Ewald danke ich bestens für manche anregende Diskussionen.

*Stuttgart*, Institut für theoretische Physik, März 1936.

# Die Kernschwingungsbanden des festen Brom- und Jodwasserstoffs im Gebiet ihrer Umwandlungspunkte.

Von **J. Zunino** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1936.)

Die Kernschwingungsbanden des festen Brom- und Jodwasserstoffs wurden bei 4,1 bzw. 4,7 $\mu$ gefunden. Sie sind gegenüber den Rotationsschwingungsbanden der Gase nur wenig nach längeren Wellen verschoben, die Verschiebung nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Eine Andeutung der Rotation der Moleküle wurde nicht gefunden.

Bei der Messung der spezifischen Wärme von festem Brom- und Jodwasserstoff[1]) wurden Umwandlungen gefunden, die sich in einem kleinen, aber endlichen Temperaturbereich vollziehen. Die spezifische Wärme steigt in einem Intervall von 2 bis $5^0$ bis zu einem Maximum an, um nach einem raschen Abfall weiter normal zu verlaufen. Bei HBr liegen die Umwandlungen bei $90^0$ abs. und bei 115 und $117^0$ abs., bei HJ bei 72 und $124^0$. Messungen der Kristallstruktur haben ergeben, daß im festen Zustand HBr rhombisch-flächenzentriert, HJ tetragonal-flächenzentriert ist, und daß an den Umwandlungspunkten nicht das Kristallsystem, sondern nur das Achsenverhältnis des Kristalls sich ändert[2]). Justi und v. Laue[3]) erklären diese Art der Umwandlung thermodynamisch als eine solche dritter Ordnung, bei welcher die thermodynamischen Potentialflächen der beiden Phasen sich im Schnittpunkt berühren, die spezifische Wärme zeigt dann vor oder nach dem Durchlaufen eines endlichen Maximums am Umwandlungspunkt einen Knick. Diese Art der Umwandlung, die zuerst am Ammoniumchlorid gefunden wurde und daher als Ammoniumchloridtypus bezeichnet wird, wird von Simon[4]) als molekulare Umwandlung innerhalb einer einheitlichen Phase aufgefaßt, ebenso von Pauling[5]), von dem die Umwandlung darauf zurückgeführt wird, daß am Umwandlungspunkt Rotation der Moleküle

---

[1]) A. Eucken u. E. Karwat, ZS. f. phys. Chem. **112**, 467, 1924; W. F. Giauque u. R. Wiebe, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2193, 1928; **51**, 1441, 1929. — [2]) Natta, Nature **127**, 335, 1931; Mem. d. Reale Accad. d'Italia **2** [Chim.], 15, 1931; B. Ruhemann u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 389, 1932; 16, 408, 1932. — [3]) E. Justi u. M. v. Laue, Berl. Ber. 1934, S. 237; Phys. ZS. 35, 945, 1934; **36**, 146, 1935; A. Eucken, ebenda **35**, 954, 1934. — [4]) F. Simon, Ergebn. d. Naturw. **9**, 222 (besonders S. 258), 1930; F. Simon u. R. Bergmann, ZS. f. phys. Chem. (B) **8**, 255, 1930. — [5]) L. Pauling, Phys. Rev. (2) **36**, 430, 1930.

einsetzt, Stern[1]) und Fowler[2]) haben sich dem angeschlossen und führen die Paulingschen Rechnungen weiter durch.

In zwei Arbeiten von Hettner[3]) wurde nun die Kernschwingungsbande des festen Chlorwasserstoffs bei 3,7 $\mu$ aufgefunden und näher untersucht. Hettner fand unterhalb des kristallographischen Umwandlungspunktes bei 98,8° eine Doppelbande, die am Umwandlungspunkt sprunghaft in eine einfache Schwingungsbande übergeht. Die Schwingungsbande ist gegenüber der des Gases nur wenig nach längeren Wellen verschoben. Über die Annahme von Simon und Simson[4]) und von Pauling (l. c.), die auch diesen kristallographischen Umwandlungspunkt durch Einsetzen von Rotation erklären, konnte durch diese Ultrarotmessungen allein noch nicht entschieden werden.

Es war nun von wesentlichem Interesse, die Messungen Hettners auch auf Brom- und Jodwasserstoff auszudehnen, um festzustellen, ob auch bei ihnen Doppelbanden auftreten. Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Smyth und Hitchcock[5]) sprechen dafür, daß in den Umwandlungsgebieten Molekülrotationen auftreten, besonders bei HBr steigt in einem Intervall von wenigen Graden um 90° die Dielektrizitätskonstante bis über 30 an, bei 115 und 117° und am Schmelzpunkt wurden kleinere Sprünge festgestellt.

Die vorliegenden Versuche wurden an dünnen HBr- und HJ-Schichten zwischen 85 und 130° K angestellt. Es wurde die Durchlässigkeit der Schichten zwischen 1 und 8 $\mu$ gemessen.

*Versuchsanordnung.* Die Strahlung eines Nernst-Brenners wurde durch ein Spiegelspektrometer mit 60°-Flußspatprisma und Wadsworth-Einrichtung zerlegt. Das Spektrometer wurde mit Hilfe der bekannten Brechungsquotienten des Flußspats geeicht. Zur genaueren Eichung wurde die Rotationsschwingungsbande des gasförmigen Bromwasserstoffs bei 3,9 $\mu$ gemessen und mit den Werten von Plyler und Barker[6]) verglichen. Einen weiteren Eichpunkt lieferte die $CO_2$-Absorption der Zimmerluft, die bei 4,255 $\mu$ (2350 $cm^{-1}$)[7]) in dem etwa 3 m langen Strahlengang über 90% ausmachte.

---

[1]) T. E. Stern, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 551, 1930. — [2]) R. H. Fowler, ebenda **149**, 1, 1935; **151**, 1, 1935. — [3]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **78**, 141, 1932, im folgenden als H. I; **89**, 234, 1934, im folgenden als H. II zitiert. — [4]) F. Simon u. Cl. v. Simson, ebenda **21**, 168, 1924. — [5]) C. P. Smyth u. C. S. Hitchcock, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1830, 1933. — [6]) E. K. Plyler u. E. F. Barker, Phys. Rev. (2) **44**, 984, 1933. — [7]) P. E. Martin u. E. F. Barker, ebenda (2) **41**, 291, 1932.

Einen Schnitt durch das Absorptionsgefäß zeigt Fig. 1. Es ist ähnlich gebaut wie bei Hettner[1]), jedoch wurde eine Form gewählt, die den über der Schicht befindlichen schädlichen Gasraum verkleinert, außerdem wurde nur Neusilber und Kupfer verwendet. $N_1$ ist ein Neusilberrohr von 40 mm Durchmesser und 0,2 mm Wandstärke, an dessen unterem Ende die 5 mm dicke Kupferscheibe $S$ vakuumdicht eingelötet war. Die obere Fläche von $S$ war eben geschliffen und auf Hochglanz poliert, sie diente als Spiegel für die Strahlung. Am oberen Ende von $N_1$ war ein Kupferring $K$ angelötet, durch den ein Neusilberrohr $N_3$ von 4 mm Durchmesser hindurchführte, das mit der Glasapparatur verbunden wurde. $N_2$ ist ein Neusilberrohr von 30 mm Durchmesser und 1 mm Wandstärke, das oben und unten mit Kupferringen von der aus der Figur ersichtlichen Form versehen war. Die oberen Ringe wurden mit Wachskolophonium verkittet, ebenso wurde der untere Teil des Rohres $N_2$ durch eine Steinsalzplatte verschlossen. Für die oben erwähnte Eichung des Spektrometers mit gasförmigem HBr wurde statt des inneren Neusilberrohres $N_2$ ein Kupferring und auf diesen eine Steinsalzplatte auf $K$ gekittet. Im Innern von $N_2$ befand sich auf einem Kupferzylinder eine Heizwicklung aus Konstantandraht, um ein Beschlagen der Steinsalzplatte zu verhüten.

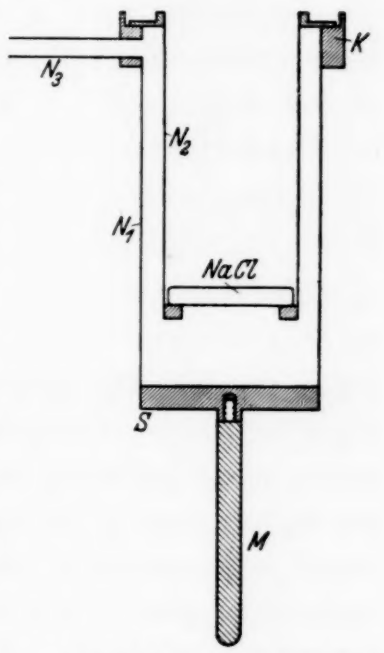


Fig. 1. Absorptionsgefäß.

An die Scheibe $S$ konnte von unten eine 5 mm starke Messingstange $M$ geschraubt werden, sie tauchte in ein Dewar-Gefäß mit flüssiger Luft, so daß durch die Höhe des Flüssigkeitsniveaus die Temperatur kontinuierlich reguliert werden konnte. Zur Messung dieser Temperatur war an der Scheibe $S$ ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement befestigt. Dieses Thermoelement wurde empirisch geeicht; da jedoch die Entfernung der benutzten Fixpunkte voneinander beträchtlich ist, so sind die Temperaturangaben nur als ungefähre Werte ($\pm 1^0$) zu betrachten. Das Dewar-Gefäß stand auf einem Tischchen, dessen Höhe mit Hilfe eines Schneckentriebes verstellt werden konnte. Durch das Ansatzrohr $N_3$ wurde zur Messung nach dem Evakuieren eine geeignete Menge des zu untersuchenden Gases zugeführt, die sich bei der tiefen Temperatur des Kupferspiegels $S$ auf diesem kondensierte. Die

[1]) H. II, Fig. 1.

Schicht wurde durch die von oben über Planspiegel kommende Strahlung zweimal durchsetzt.

Zur Messung der Strahlung diente ein Hettnersches Radiometer[1]). Um möglichst schnell messen zu können, wurde ein Instrument von nur 6 sec halber Schwingungsdauer verwendet. Die Strahlung passierte erst hinter dem Spektrometer das Absorptionsgefäß, da die Gesamtstrahlung des Nernst-Brenners eine ungleichmäßige Erwärmung der Schicht und somit Sublimation hervorgerufen hätte. Dadurch ergab sich allerdings ein starker Kälteausschlag und ein Wandern des Radiometers bei Abkühlung des Kupferspiegels *S*. Das Wandern des Instruments ließ sich meist durch Verändern der Heizung im inneren Rohre des Absorptionsgefäßes beseitigen. Dies war insbesondere bei den Isochromatenmessungen nötig.

*Herstellung und Reinigung der Gase.* Bromwasserstoff wurde aus einer bei $0^0$ gesättigten Lösung (Kahlbaum) gewonnen, Jodwasserstoff dadurch, daß in einem Kolben Wasser auf ein geeignetes Gemisch von Jod und rotem Phosphor tropfte. Das sich entwickelnde Gas wurde in zwei aneinandergeschmolzenen Kühlfallen ausgefroren. Diese Kühlfallen waren untereinander sowohl wie nach außen durch Glashähne verschließbar, an beiden Enden waren Außenschliffe angeschmolzen, die auf einen Innenschliff an der Glasapparatur paßten. In diesen Ausfriertaschen konnte das Gas durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt werden. Wenn das Gas in die erste Falle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, sublimiert war, wurden beide Fallen ausgepumpt, die zweite in flüssige Luft getaucht und bei der ersten die flüssige Luft durch ein Kohlendioxyd-Äther-Gemisch ersetzt, so daß der Halogenwasserstoff in die zweite Falle destillierte und Verunreinigungen, Wasserreste in der ersten zurückblieben. Sodann wurde der Hahn zwischen beiden Fallen geschlossen, das Kohlensäure-Äther-Gemisch entfernt und die erste Falle wieder ausgepumpt. Dann konnte das Gas auf dieselbe Weise aus der zweiten in die erste Falle destilliert werden. Dieser Vorgang konnte beliebig oft wiederholt werden, eine zweimalige Sublimation genügte jedoch, da dann keine Dampfreste beim dritten Mal in der zweiten Ausfriertasche mehr vorhanden waren. Schließlich wurde dann eine Vorratskugel von 14 cm Durchmesser mit dem bei der Temperatur des $CO_2$-Äther-Gemisches herrschenden Dampfdruck (HBr 400 mm, HJ 68 mm) gefüllt. In dieser Vorratskugel stand das Gas zum Trocknen mit wasserfreiem Calciumbromid dauernd in Berührung. Durch eine Gasschleuse konnte eine geeignete Menge des Gases in einen Teil der Glasapparatur eingelassen

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928.

werden, in dem sich ein U-Rohr und ein Platinhitzdrahtmanometer befand. Das Volumen dieses Teils der Glasleitung wurde bestimmt, das Hitzdrahtmanometer für HBr und HJ mit einem McLeod geeicht. Es konnte somit die in diesem Teil der Glasleitung befindliche Gasmenge berechnet werden und hieraus die Schichtdicke unter der Annahme, daß das Gas nur auf die Kupferscheibe $S$ des Absorptionsgefäßes gleichmäßig sublimierte und nicht auf die Innenseite des Rohres $N_1$. Die errechneten Werte sind also nur obere Grenzen. In dem U-Rohr wurde zu jeder Messung das Gas nochmals mit flüssiger Luft und fester Kohlensäure, wie oben beschrieben, von Feuchtigkeitsresten befreit.

*Die Messungen.* Die Breite der Spektrometerspalte betrug meist 0,15 mm, das entspricht etwa einem Wellenlängenbereich von 0,03 $\mu$ bzw. 18 $cm^{-1}$ in der Gegend von 4 $\mu$ oder 15 $cm^{-1}$ in der Gegend von 4,7 $\mu$. Der Abstand der Meßpunkte war gewöhnlich 0,01 $\mu$ oder 6 $cm^{-1}$. Bei HBr wurden auch einige Messungen mit 0,1 mm Spaltbreite entsprechend 12 $cm^{-1}$ gemacht. Die benutzten Schichten des HBr waren in der Regel 1,5 bis 1,9 $\mu$, die des HJ 2 bis 2,3 $\mu$ dick. Da bei der Messung der einfallenden Strahlung das Radiometer dieselbe Empfindlichkeit haben mußte wie bei der mit Schicht, bei dieser Messung die Nullage des Radiometers jedoch stets eine andere war, mußte erst mit Schicht gemessen werden, dann, nachdem das Gas wieder in das U-Rohr zurücksublimiert war, mußte durch Kühlung und Gegenheizung dieselbe Nullpunktsstellung erreicht werden, was für gewöhnlich gelang. Die Empfindlichkeit ist nämlich von der Nullage abhängig, sie ist nicht nur um so größer, je näher der bestrahlte Radiometerflügel sich an der Gegenplatte befindet, sondern nach der Hettnerschen[1]) Theorie des Radiometereffektes auch je größer der Temperaturgradient zwischen Mitte und Rand des Flügels ist. Dieser Temperaturgradient ist am größten, wenn der Flügel in der Bildebene des letzten im Instrument befindlichen Hohlspiegels steht, ein Herausdrehen des Flügels aus dieser Ebene verringert also die Empfindlichkeit. Es wurde gesondert geprüft, ob die Ausschläge proportional der Strahlungsintensität waren.

Selektive Absorption wurde nur in der Gegend der Kernschwingungsbande gefunden, insbesondere konnte keine Oberschwingung festgestellt werden. Die Schwingungsbanden waren gegenüber denen der Gase nach längeren Wellen verschoben, eine Feinstruktur wurde niemals beobachtet. Es gelang bei HBr dreimal, bei HJ zweimal, mit derselben Schicht bei drei

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924; **47**, 499, 1928; M. Czerny u. G. Hettner, ebenda **30**, 158, 1924.

verschiedenen Temperaturen die Banden zu messen, ohne daß sich die Schichtdicke wesentlich änderte. Fig. 2 zeigt die Durchlässigkeitskurven des Bromwasserstoffs, Fig. 3 die des Jodwasserstoffs. Man erkennt eine Verschiebung der Bande nach kürzeren Wellen mit zunehmender Temperatur. Bei HBr wurden in dem gestrichelt gezeichneten Teil der Kurven die Meßpunkte weggelassen, da diese wegen der starken $CO_2$-Absorption zu sehr

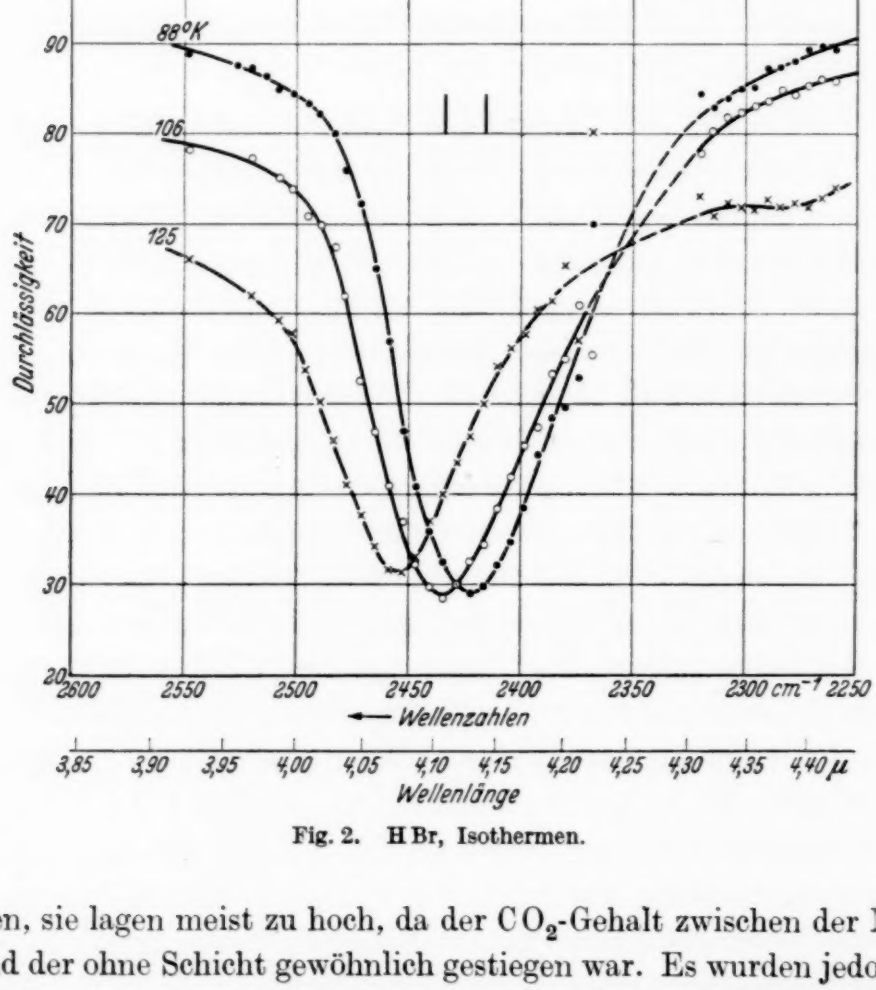



**Fig. 2. HBr, Isothermen.**

streuten, sie lagen meist zu hoch, da der $CO_2$-Gehalt zwischen der Messung mit und der ohne Schicht gewöhnlich gestiegen war. Es wurden jedoch auch einige Kurven gewonnen, bei denen eine Änderung des $CO_2$-Gehaltes der Zimmerluft anscheinend nicht eingetreten war, vielmehr der kurzwellige und der langwellige Anstieg der Durchlässigkeitskurven vollkommen glatt war. Es wurde ferner bei verschiedenen Temperaturen der Bereich zwischen 4,18 und 4,32 $\mu$ genauer gemessen, indem jeder Meßpunkt aus 5 bis 10 Ausschlägen gemittelt wurde. Diese Messungen rechtfertigten den in Fig. 2 gestrichelt gezeichneten Teil der Kurven. Bei höherer Temperatur war die Durchlässigkeit im ganzen Intervall von 1 bis 8 $\mu$, abgesehen von der Bande selbst, oftmals geringer, zwischen 80 und 50%, was offenbar auf größere

Streuung an der Oberfläche oder innerhalb der Schicht zurückzuführen ist. Ein Einfluß der Sublimationstemperatur wurde, entgegen dem Befund bei HCl[1]), hier nicht festgestellt, vielmehr waren die Banden unabhängig davon, ob die Schicht bei der Temperatur, bei der gemessen wurde, sublimiert war oder erst über die Umwandlungspunkte erwärmt oder abgekühlt wurde. Bei den in den Fig. 2 und 3 gezeigten Kurven wurden die Schichten bei der

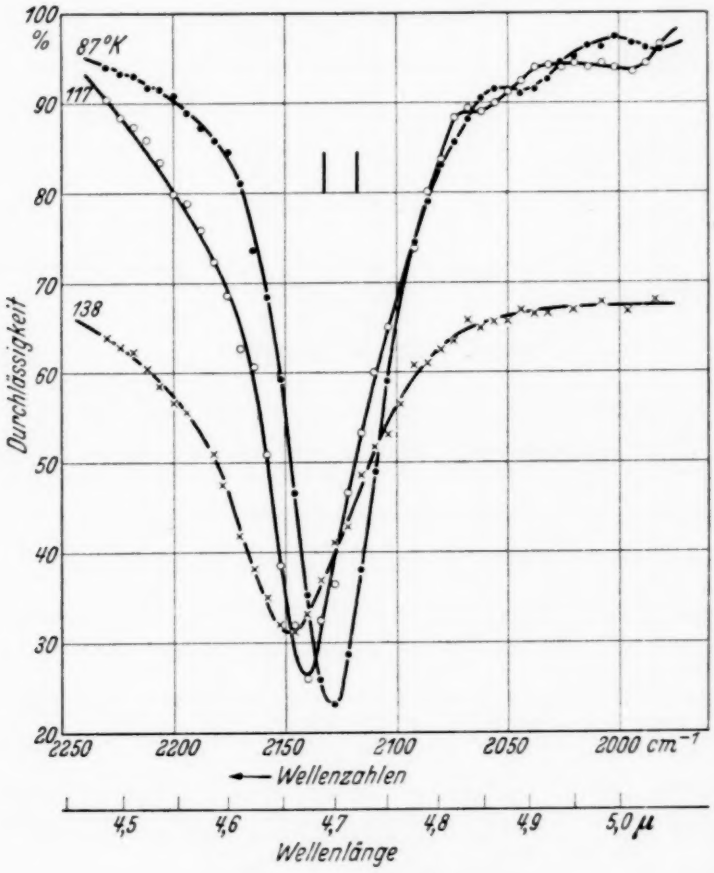



**Fig. 3. H J, Isothermen.**

tiefsten mit flüssiger Luft erreichbaren Temperatur hergestellt. An dem langwelligen Teil der Banden zeigten sich mitunter kleinere Maxima und Minima, deren Lage jedoch nicht reproduzierbar war, es dürfte sich hierbei, ebenso wie beim HCl, um Interferenzeffekte handeln. Bei der in Fig. 3 gezeigten Meßreihe des H J wurde noch eine Kurve bei 145° K aufgenommen, jedoch schwankten hier die Meßpunkte stärker, wahrscheinlich durch Änderung der Schichtdicke durch dauernde Sublimation, das Durchlässigkeitsminimum lag hier bei 2156 $cm^{-1}$.

Die Isochromatenmessungen lieferten im allgemeinen stetige Kurven, nur bei HBr zeigten sich Knicke an den Umwandlungspunkten bei der

[1]) H. II, S. 238.

Wellenlänge 4,05 $\mu$ am kurzwelligen Anstieg der Durchlässigkeitskurve. Fig. 4 zeigt eine der Isochromaten. Bei den Isochromaten bei 4,10 und 4,15 $\mu$ waren diese Unstetigkeiten nur schwach angedeutet und lagen meist

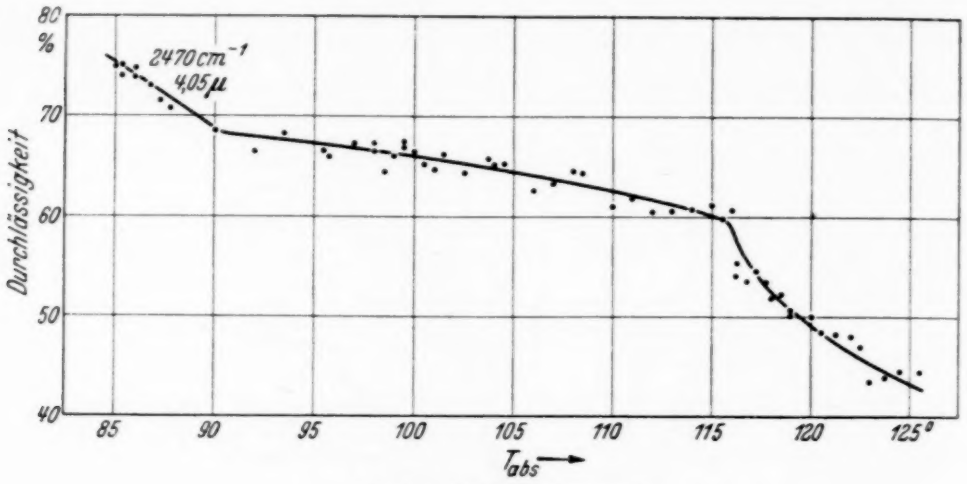



Fig. 4. H Br, Isochromate.

innerhalb der Meßfehler, die hier durch Wandern des Radiometers größer waren als bei den Isothermen. Manchmal zeigten sich Sprünge in den

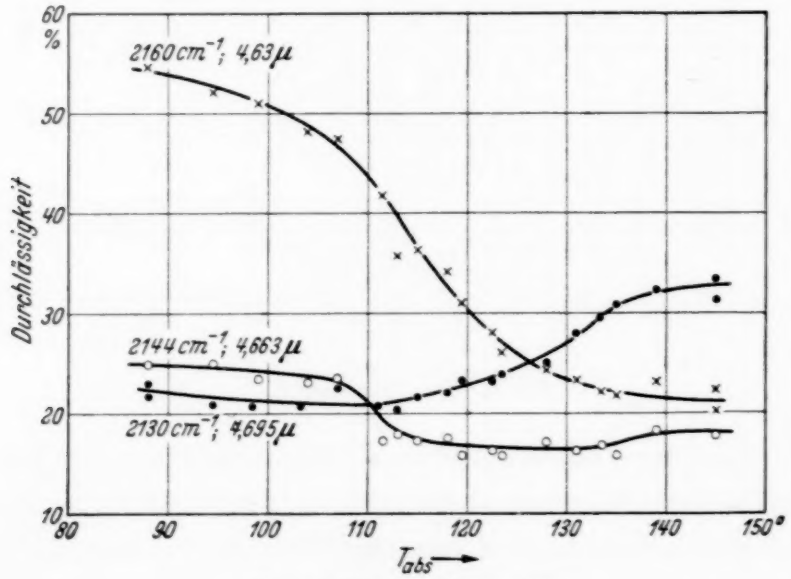



Fig. 5. H J, Isochromaten.

Kurven, ihre Lage und ihre Höhe aber war nicht reproduzierbar, es handelte sich hier sicher auch um Sublimationserscheinungen. Bei Jodwasserstoff wurden keine außerhalb der Meßfehler liegenden Unstetigkeiten gefunden. Eine Meßreihe, bei der gleichzeitig bei drei verschiedenen Wellenlängen mit derselben Schicht die Temperaturabhängigkeit der Durchlässigkeit bestimmt wurde, zeigt Fig. 5. Es wurde stets bei steigender Temperatur gemessen, die Schichten waren bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert.

Da nur mit flüssiger Luft als Kältemittel gearbeitet wurde, sind Messungen an dem Umwandlungspunkt von HJ bei 72° nicht vorgenommen worden; wesentlich neue Ergebnisse sind hier wohl auch kaum zu erwarten. In der Tabelle 1 sind die Wellenzahlen und die relativen Frequenzverschiebungen bei den verschiedenen Temperaturen zusammengestellt:

Tabelle 1.

| | $\nu$ cm$^{-1}$ | $T$ abs. | $\Delta\nu$ cm$^{-1}$ | $\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 10^3$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| HBr | 2558 | etwa 290° | | | $\frac{\Delta\nu}{\nu} = (8{,}48 - 0{,}035 \cdot T)\cdot 10^{-2}$ |
| | 2454 | 125 | 104 | 4,07 | |
| | 2436 | 107 | 122 | 4,77 | |
| | 2420 | 88 | 138 | 5,40 | |
| HJ | 2231 | etwa 290° | | | $\frac{\Delta\nu}{\nu} = (6{,}84 - 0{,}024 \cdot T)\cdot 10^{-2}$ |
| | 2156 | 145 | 75 | 3,36 | |
| | 2142 | 120 | 89 | 3,99 | |
| | 2124 | 85 | 107 | 4,80 | |

Die relative Frequenzverschiebung nimmt in dem gemessenen Intervall linear mit zunehmender Temperatur ab. Diese Gesetzmäßigkeit ist in der Tabelle 1 angegeben. Daß trotz dieser Linearität die Isochromate des HBr bei 4,05 $\mu$ Unstetigkeiten aufweist, rührt daher, daß die Wellenlänge 4,05 $\mu$ an dem recht steilen kurzwelligen Anstieg der Durchlässigkeitskurve liegt. Diese Unstetigkeiten können entweder durch verschiedenartige Verbreiterung der Bande oder durch verschieden „schnelle" Verschiebung der Schwingungsfrequenzen mit der Temperatur verursacht werden. Eine Verbreiterung der Banden wäre durch Einsetzen einer Pendelbewegung oder einer stark gehemmten Rotation der Dipolmoleküle zu erklären, wie es Pauling (l. c.) annahm. Die hohe Dielektrizitätskonstante des festen HBr bei 90° ließe vermuten, daß zwischen 85 und 95° eine stark verbreiterte Bande auftritt, davon ist aber an den in diesem Temperaturgebiet aufgenommenen Isothermen nichts zu bemerken. Diejenigen Durchlässigkeitskurven, deren Verlauf vollkommen symmetrisch, also nicht durch Änderung des $CO_2$-Gehaltes der Zimmerluft verfälscht war, lassen keine Verbreiterung erkennen. Bei HBr muß also eine verschiedenartige Frequenzverschiebung für wahrscheinlicher gehalten werden, die jedoch zu gering ist, um an der Lage des Maximums erkannt zu werden.

Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz der festen Substanz gegenüber dem freien Molekül im gasförmigen Zustand und der Gang der Verschiebung mit der Temperatur sind dem Einfluß der Nachbarmoleküle zuzuschreiben. Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz muß demnach im

wesentlichen durch die Abstandsänderungen der Moleküle, also durch die thermische Ausdehnung, gegeben sein. Es muß also beim festen HBr eine Anomalie der thermischen Ausdehnung vermutet werden. Schon Ruhemann und Simon[1]) äußerten diese Vermutung, da, wie oben erwähnt, an den Umwandlungspunkten das Achsenverhältnis des Kristalls sich ändert. Beim festen HJ ist diese Anomalie ebenfalls vermutet worden, aus vorliegendem Befund kann man nur schließen, daß sie hier die Schwingung weniger beeinflußt als bei HBr.

Die Frequenzverschiebungen in Wechselwirkung stehender Moleküle sind von London[2]) berechnet worden. Seine Ergebnisse sind aber hier nicht ohne weiteres anwendbar, weil sie sich nur auf ein ganz spezielles Molekülmodell und nur auf ein Paar von Molekülen beziehen. Er findet für die Größenordnung der relativen Verschiebung

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\alpha}{R^3}.$$

Dabei ist $\alpha$ die statische Polarisierbarkeit des Moleküls, $R$ der Abstand der Molekülschwerpunkte. Diese Beziehung stimmt nun in den hier vorliegenden Fällen recht gut, wie die Tabelle 2 zeigt.

| | $\alpha \cdot 10^{24}$ | $R \cdot 10^{8}$ | $\frac{\alpha}{R^3}$ | $\frac{\Delta \nu}{\nu}$ exp. |
|---|---|---|---|---|
| HBr | 3,58 | 4,17 | 0,049 | 0,048 bei 107°<br>0,054 „ 88 |
| HJ | 5,39 | 4,5 | 0,059 | 0,040 „ 120<br>0,048 „ 85 |

Hier ist $R$ der aus der Dichte bei tiefen Temperaturen berechnete mittlere Molekülabstand[3]).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. G. Hettner ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Hettner für sein großes Interesse und seinen stets in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Ratschlag herzlich zu danken.

*Berlin*, I. Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1936.

[1]) B. Ruhemann u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 389, 1932. — [2]) F. London, ebenda **11**, 222, 1932. — [3]) Bei HJ liegt eine neuere Dichtebestimmung von B. Ruhemann u. F. Simon, ebenda **15**, 389, 1932; **16**, 408, 1932, vor. Da es hier auf große Genauigkeit nicht ankommt, wurden die von London (l. c.) benutzten Werte beibehalten.

# Zur Theorie der Ionengleichgewichte in Lösungen.

Von **I. I. Saslawsky** in Iwanowo Oblastnoi.

(Eingegangen am 11. März 1936.)

Der Verfasser untersucht die Bestimmung des Moduls des Ionenzerfalls nach der volumenometrischen und optischen Methode. Mittels der Arrheniusschen Methode wird die relative Menge der freien Ionen bestimmt; der Modul des Zerfalls in Ionen kennzeichnet die Gesamtmenge der in der Lösung enthaltenen freien und halbfreien Ionen.

## *I. Einleitung.*

Ebensowenig wie die van der Waalssche Theorie der reellen Gase die Bedeutung der Theorie des ideellen Gaszustandes beeinträchtigt, stehen auch die späteren Lösungstheorien von Milner (1912), Ghosh (1918), Debye und Hückels (1923) in keinem Widerspruch zu den Grundlagen der klassischen Arrheniusschen Theorie der Elektrolytlösungen. Es handelt sich im wesentlichen um einzelne, allerdings sehr wichtige Ergänzungen und Änderungen, die in der Hauptsache darauf hinauslaufen, daß wir gegenwärtig eine weit größere Bedeutung der Verschiedenheit jener Kräfte beimessen, die bei gegenseitiger Wirkung gewöhnlicher Moleküle einerseits und freier Ionen andererseits ausgelöst werden.

Am meisten haben sich wohl die Anschauungen in bezug auf die Bedeutung jener grundlegenden Verfahren zur Bestimmung des Dissoziationsgrades — die elektrische Leitfähigkeit und den osmotischen Druck — geändert, die Arrhenius bereits in seinen ersten Arbeiten vorgeschlagen hat. Vorliegende Arbeit ist einer kritischen Betrachtung über die Anwendbarkeit einzelner Verfahren für die Bestimmung des Dissoziationsgrades von Elektrolyten in Lösungen verschiedener Konzentration gewidmet.

## *II. Abhängigkeit des Lösungsvolumens von der Menge der darin enthaltenen Ionen des gelösten Stoffes.*

Die positiven Ergebnisse des mit Hilfe volumetrischer Verfahren durchgeführten Studiums von Reaktionen der Komplexbildung in Lösungen veranlaßten uns[1]), in der Größe der Volumenänderungen die Auswirkung jener Rolle zu suchen, die Menge und Ladungsgrad der darin befindlichen Ionen spielen.

Im folgenden haben wir unserer Arbeit die Voraussetzung zugrundegelegt, daß ganze Moleküle einerseits und freie Ionen andererseits eine verschiedene Wirkung auf das Gesamtvolumen der Lösung ausüben. Bei

[1]) I. I. Saslawsky, ZS. f. phys. Chem. (A) **169**, 305, 1934.

unmittelbarer Berührung untereinander und Bildung von Molekülen büßen die einzelnen Ionen in dieser neuen Lage ihre ursprünglichen Hydrathäutchen ein, wobei in der Regel ihre Verbindung mit dem Lösungsmittel geschwächt wird. Parallel mit dem Verschwinden einzelner Ionen des gelösten Stoffes aus der Lösung wird auch die komprimierende Wirkung des gelösten Stoffes auf die Moleküle des Lösungsmittels geschwächt, und infolgedessen wächst das Gesamtvolumen der Lösung. Dieser Gedanke ist durchaus nicht neu; bereits vor 40 Jahren haben Drude und Nernst[1]) theoretisch nachgewiesen, daß die komprimierende Wirkung der Ionen des Elektrolyten in engem und unmittelbarem Zusammenhang mit der Menge der in der Lösung enthaltenen Ionen stehen muß, und daß bei genügend verdünnten Lösungen die Kompression der Lösung der Konzentration des vollständig in Ionen dissoziierten Elektrolyten verhältnisgleich ist.

### *III. Vollkommene Dissoziation starker Elektrolyten.*

Nicol (1833), Traube (1892), Rogow (1893), Ruppin (1894), Geffken (1931), Saslawsky und Ssacharow (1933) u. a. haben bereits seit langem ihre Aufmerksamkeit auf die konstante Volumendifferenz von Lösungen verschiedener Salze gleicher Konzentration gerichtet, die das gleiche Kation oder Anion enthalten. Als Beispiel wird Tabelle 1 angeführt, wo die Volumendifferenz ($\Delta v$) in $cm^3$ für Lösungen von Grammäquivalenten verschiedener Salze einbasischer Säuren in 2 kg Wasser bei $20^0$ gegeben wird[2]).

Tabelle 1. Konstanz der Volumendifferenz ($\Delta v$) in $cm^3$ (0,5 n).

| Säuren | KX — NaX | $NH_4X$ — NaX |
|---|---|---|
| Buttersäure | 10,3 | 20,4 |
| Isobuttersäure | 10,3 | 20,4 |
| Dichloressigsäure | 10,4 | 20,1 |
| Propionsäure | 10,3 | 20,3 |
| Monochloressigsäure | 10,4 | 20,1 |
| Milchsäure | 10,3 | 20,0 |
| Essigsäure | 10,3 | 20,2 |
| Jodwasserstoffsäure | 10,4 | 19,9 |
| Salpetersäure | 10,4 | 19,6 |
| Bromwasserstoffsäure | 10,4 | 19,9 |
| Ameisensäure | 10,4 | 20,1 |
| Glykolsäure | 10,2 | 19,7 |
| Salzsäure | 10,4 | 20,0 |
| Trichloressigsäure | — | 20,0 |
| Im Mittel | 10,3 | 20,1 |

[1]) P. Drude u. W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **15**, 79, 1894. — [2]) M. Rogow, ebenda **11**, 657, 1893.

Von unserem Gesichtspunkt aus können die Werte der Tabelle 1 nur in der Weise erklärt werden, daß in den beobachteten Verhältnissen die Lösungen der Salze KX, NaX und $NH_4X$ in allen Fällen praktisch vollständig in Ionen dissoziiert waren. Die in jeder der beiden Lösungen enthaltenen Anionen sind dort augenscheinlich in gleichen Mengen vorhanden, und ihre Wirkung auf die Änderung des Lösungsvolumens ist in beiden Fällen gleich. Was dagegen die Kationen betrifft, so ist auch ihre Menge in beiden Fällen offenbar gleich, wobei die gleichen Mengen von Na-Ionen in unserem Beispiel schließlich eine Verringerung des Lösungsvolumens um 10,3 $cm^3$ gegenüber der gleichen Menge K-Ionen ergeben, sowie eine Verringerung des Volumens um 20,1 $cm^3$ im Vergleich zu derselben Menge $NH_4$-Ionen. Dagegen sind ganze Moleküle der Salze in den Vergleichslösungen praktisch offenbar nicht vorhanden, da ihr individueller Einfluß sich in keiner Weise in der Größe der Volumina bemerkbar macht.

Der Versuch zeigt, daß eine analoge $\Delta v$-Konstanz in Lösungen von Salzen mit gleichnamigen Ionen in einem außerordentlich großen Intervall verschiedener Lösungskonzentrationen erhalten bleibt. So haben wir z. B. für Lösungen mit vierfacher Konzentration mit zwei Grammäquivalenten in 1 kg Wasser bei $20^0$ folgende Werte gefunden (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2. Konstanz der Volumendifferenz $\Delta v$ in $cm^3$ (2 n).

| | |
|---|---|
| $K_2SO_4 - Na_2SO_4$ | $\Delta v = 20{,}7$ |
| KJ — NaJ | $\Delta v = 21{,}0$ |
| KOH — NaOH | $\Delta v = 20{,}9$ |
| $KNO_3 - NaNO_3$ | $\Delta v = 20{,}4$ |
| KCl — NaCl | $\Delta v = 20{,}8$ |

Auf diese Weise gelangen wir zu folgender Erkenntnis: Auf Grund des in einem großen Konzentrationsintervall durchgeführten volumetrischen Studiums der Eigenschaften von Salzlösungen muß gefolgert werden, daß die erwähnten Salze in der Lösung praktisch vollständig in Ionen zerlegt sind.

*IV. Versuchsmäßige Bestimmung der Größe des Moduls des Zerfalls in Ionen.*

*a) Neutralisationsverfahren.* Im weiteren Verlauf unserer Arbeit stellen wir uns die Aufgabe, Verfahren für die Bestimmung der Beziehung zwischen der Menge ganzer, in der Lösung enthaltener Moleküle, und der Menge der in Ionen zerfallenen Moleküle auszuarbeiten. Arrhenius bezeichnet eine solche Beziehung als „elektrolytischen Dissoziationsgrad" der Elektrolyte; um Verwechslungen zu vermeiden, werden wir die nach dem volumetrischen Verfahren festgestellte Beziehung als „Modul des Zerfalls in Ionen" des einen oder anderen Elektrolyten in seiner Lösung bezeichnen.

Der Bestimmung der Werte dieses Moduls des Zerfalls in Ionen haben wir das Neutralisationsverfahren zugrunde gelegt, zu dessen Erörterung wir nunmehr übergehen. Wir bezeichnen die allgemeine Formel der Säure mit HX und die Gesamtmenge der an der Reaktion teilnehmenden Säuremoleküle nehmen wir bedingungsweise gleich 100 Einheiten an. Die entsprechende Formel der Base bezeichnen wir mit ROH; die für die vollständige Neutralisation erforderliche Anzahl der Basenmoleküle wird offenbar gleichfalls 100 Einheiten betragen.

Betrachten wir nunmehr die folgenden zwei möglichen Fälle:

A. Die Base, die Säure und das als Ergebnis der Neutralisation erhaltene Salz sind vollständig in Ionen zerfallen.

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot} + X' + R' + OH' \rightarrow R^{\cdot} + X' + \Delta v_1 \text{ cm}^3 \\ 100 + 100 + 100 + 100 \rightarrow 100 + 100 + \Delta v_1 \text{ cm}^3 \end{array}\right\} \quad (1)$$

Die Menge der Ionen in der Lösung hat sich nach Ablauf der Reaktion um 200 Einheiten verringert, und dementsprechend hat sich das Gesamtvolumen der Lösung um $\Delta v_1$ cm³ [1]) vergrößert.

B. Base und Salz zerfallen vollständig in Ionen. Die Säure dagegen zerfällt nur teilweise in Ionen: von 100 Moleküleinheiten zerfallen nur $\alpha$ Moleküleinheiten in Ionen

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot} + X' + R^{\cdot} + OH' \rightarrow R^{\cdot} + X' + \Delta v_2 \text{ cm}^3 \\ \alpha + \alpha + 100 + 100 \rightarrow 100 + 100 + \Delta v_2 \text{ cm}^3 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Die Menge der Ionen in der Lösung verringert sich somit im Laufe der Reaktion um $2\alpha$ Einheiten, und dementsprechend vergrößert sich das Gesamtvolumen um $\Delta v_2$ cm³.

Der Wert $\alpha$ kann jetzt mit Hilfe der Beziehungen (1) und (2) durch folgende einfache Rechnung bestimmt werden:

$$\begin{array}{l} 200 \text{ Ioneneinheiten entsprechen } \Delta v_1 \text{ cm}^3, \\ 2\alpha \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \Delta v_2 \quad \text{,,} . \end{array}$$

Hieraus folgt:

$$\alpha = 100 \frac{\Delta v_2}{\Delta v_1} \quad (3)$$

und der Wert $\alpha$ kann experimentell auf Grund bekannter $\Delta v_1$ und $\Delta v_2$ bestimmt werden.

---

[1]) Gleich Drude und Nernst (ZS. f. phys. Chem. **15**, 79, 1894) sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß das Eigenvolumen des Elektrolyten sich infolge des Dissoziationsprozesses nicht verändert, d. h. mit anderen Worten, daß das molekulare Volumen des Elektrolyten der Summe der Volumina seiner freien Ionen gleich ist.

Praktisch haben wir als vollständig in Ionen zerfallene Säure Salpetersäure, und als vollständig in Ionen zerfallene Basen Kalium- und Natriumbasen verwendet.

Bei Entwicklung der Formel (3) sind wir offenbar von folgender Annahme ausgegangen: Die Volumenänderungen während der Neutralisationsreaktion sind der Zahl der infolge der Reaktion verschwindenden Ionen gleicher Ladung verhältnisgleich, unabhängig von der Art der letzteren. Diese Schlußfolgerung ergibt sich aus der Gesamtheit der uns zur Verfügung stehenden faktischen Daten.

Die Moduln des Zerfalls in Ionen verschiedener Säuren können mit Hilfe des Neutralisationsverfahrens auf mannigfache Weise festgestellt werden, je nach Art der bei Durchführung der Neutralisationsreaktion zur Verwendung gelangten Basen. Weiterhin bringen wir in Tabelle 3 die auf Grund der Formel (3) errechneten Moduln des Zerfalls in Ionen einer Reihe einbasischer Säuren. Zur Berechnung der Werte $\alpha_1$ wurden Beobachtungswerte verwendet, die bei der Neutralisation eines Liters normaler Säurelösung durch 1 Liter einer Kaliumbasenlösung derselben Konzentration gewonnen wurden, und für die Berechnung von $\alpha_2$ Beobachtungswerte aus der entsprechenden Neutralisation durch Natriumbasen.

Tabelle 3. Moduln des Zerfalls in Ionen, bestimmt durch das Neutralisationsverfahren (1,0 n bei 20°).

| Säuren | Kaliumbase | | Natriumbase | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta v_1$ | $\alpha_1$ | $\Delta v_1$ | $\alpha_2$ |
| Salpetersäure | 20,0 | 100 | 19,8 | 100 |
| Salzsäure | 19,5 | 98 | 19,2 | 97 |
| Bromwasserstoff | 19,6 | 98 | 19,3 | 98 |
| Jodwasserstoff | 19,8 | 99 | 19,6 | 99 |
| Ameisensäure | 12,4 | 62 | 12,1 | 61 |
| Essigsäure | 9,5 | 47 | 9,3 | 47 |
| Monochloressigsäure | 10,9 | 54 | 10,6 | 54 |
| Dichloressigsäure | 12,9 | 65 | 12,7 | 64 |
| Trichloressigsäure | 17,4 | 87 | 17,1 | 87 |
| Propionsäure | 7,8 | 39 | 7,7 | 39 |
| Buttersäure | 7,0 | 35 | 6,8 | 34 |
| Isobuttersäure | 6,3 | 32 | 6,2 | 31 |
| Glykolsäure | 9,6 | 48 | 9,5 | 48 |
| Milchsäure | 8,3 | 41 | 8,1 | 41 |

*b) Optisches Verfahren.* Da die Volumenänderungen der Lösungen, die durch eine veränderte Konzentration der Ionen bedingt werden, in unmittelbarem und engem Zusammenhang mit einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften stehen, so kann zweifellos der Modul des Zerfalls in Ionen

nicht nur volumetrisch bestimmt werden, sondern auch durch eine Reihe Verfahren, die auf andere physikalische Eigenschaften gegründet sind.

Ostwald hat bereits im Jahre 1878 beobachtet, daß ein enger Zusammenhang zwischen den Volumenänderungen in Lösungen und den parallel verlaufenden Veränderungen in den optischen Eigenschaften der Lösungen besteht. Insbesondere entspricht minimalen Volumenänderungen eine minimale Differenz der Brechungszahlen in den Vergleichslösungen; bei wachsenden Volumenänderungen vergrößert sich parallel die Differenz der Brechungszahlen.

Auf Grund dieser Beobachtungen haben wir in vollständiger Analogie mit Gleichung (3) folgende Formel entwickelt:

$$\alpha = 100 \frac{\Delta N_2}{\Delta N_1}. \tag{4}$$

In dieser Formel bezeichnen $\alpha$ den Modul des Zerfalls in Ionen für die Säure in der in Frage kommenden Lösung, $\Delta N_1$ die Veränderung (Differenz) der Brechungszahl der Lösung bei Neutralisation der vollständig dissoziierten Base durch die vollständig dissoziierte Säure (in unserem Falle Salpetersäure) und schließlich $\Delta N_2$ eine ähnliche Veränderung in der Brechungszahl der Lösung bei Neutralisation derselben Base durch eine andere, nur teilweise in Ionen zerfallene Säure.

Weiterhin bringen wir in Tabelle 4 die Moduln des Zerfalls in Ionen einiger Säuren normaler Konzentration. Die Moduln sind auf Grund des optischen Verfahrens mit Hilfe der Formel (4) bestimmt, bei Neutralisation durch eine Kaliumbase ($\alpha_3$) und eine Natriumbase ($\alpha_4$). Außerdem enthält

Tabelle 4. Moduln des Zerfalls in Ionen, bestimmt durch das optische Verfahren (1,0 n bei 20°).

| Säuren | Kaliumbase | | Natriumbase | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta N_1$ | $\alpha_3$ | $\Delta N_1$ | $\alpha_4$ |
| Salpetersäure | — 897 | 100 | — 888 | 100 |
| Salzsäure | — 882 | 98 | — 879 | 99 |
| Bromwasserstoffsäure | — 916 | 102 | — 907 | 102 |
| Jodwasserstoffsäure | — 938 | 105 | — 923 | 104 |
| Ameisensäure | — 484 | 54 | — 478 | 54 |
| Essigsäure | — 363 | 41 | — 354 | 40 |
| Monochloressigsäure | — 425 | 48 | — 412 | 47 |
| Dichloressigsäure | — 552 | 62 | — 544 | 61 |
| Trichloressigsäure | — 774 | 86 | — 774 | 87 |
| Propionsäure | — 318 | 35 | — 306 | 34 |
| Buttersäure | — 279 | 31 | — 269 | 30 |
| Isobuttersäure | — 254 | 28 | — 248 | 28 |
| Milchsäure | — 353 | 40 | — 344 | 39 |

die Zahlentafel die entsprechenden Versuchswerte für $\Delta N_2$. Der Bequemlichkeit halber sind alle Werte $\Delta N_1$ in Tabelle 4 mit 100000 multipliziert.

*V. Größenvergleich der nach verschiedenen Verfahren bestimmten Moduln des Zerfalls in Ionen.*

In der Zusammenstellung der Tabelle 5 sind die Moduln des Zerfalls in Ionen für eine Reihe einbasischer Säuren normaler Konzentration aufgeführt. Dieser Tabelle sind die Versuchsergebnisse Ostwalds zugrundegelegt. Die nach dem Neutralisationsverfahren bestimmten Moduln des Zerfalls in Ionen bezeichnen wir mit $\alpha_1$ (Kaliumsalze), $\alpha_2$ (Natriumsalze) und $\alpha_5$ (Ammoniumsalze). Die nach dem optischen Verfahren erhaltenen Moduln des Zerfalls in Ionen dagegen mit $\alpha_3$ (Kaliumsalze), $\alpha_4$ (Natriumsalze) und $\alpha_6$ (Ammoniumsalze).

Die befriedigende Übereinstimmung der nach so ganz verschiedenen Verfahren gewonnenen Werte für den Modul des Zerfalls in Ionen gestattet die Annahme, daß die erwähnte Konstante in engstem Zusammenhang mit einer Reihe anderer Eigenschaften der Lösungen steht.

Tabelle 5. Nach verschiedenen Verfahren bestimmte Moduln des Zerfalls in Ionen (n = 1,0).

| Säuren | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $\alpha_5$ | $\alpha_6$ | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Salpetersäure | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Salzsäure | 98 | 97 | 98 | 99 | 100 | 99 | 99 |
| Bromwasserstoffsäure | 98 | 98 | 102 | 102 | 100 | 102 | 100 |
| Jodwasserstoffsäure | 99 | 99 | 105 | 104 | 100 | 104 | 102 |
| Ameisensäure | 62 | 61 | 54 | 54 | 64 | 56 | 58 |
| Essigsäure | 47 | 47 | 41 | 40 | 50 | 44 | 45 |
| Monochloressigsäure | 54 | 54 | 48 | 47 | 56 | 48 | 51 |
| Dichloressigsäure | 65 | 64 | 62 | 61 | 67 | 63 | 64 |
| Trichloressigsäure | 87 | 87 | 86 | 87 | 89 | 86 | 87 |
| Propionsäure | 39 | 39 | 35 | 34 | 42 | 38 | 38 |
| Buttersäure | 35 | 34 | 31 | 30 | 37 | 34 | 34 |
| Isobuttersäure | 32 | 31 | 28 | 28 | 34 | 31 | 30 |
| Glykolsäure | 48 | 48 | — | — | 49 | — | 48 |
| Milchsäure | 41 | 41 | 40 | 40 | 42 | 42 | 41 |

*VI. Modul des Zerfalls in Ionen und einige andere Eigenschaften der Lösungen: Reaktionswärme, Volumenänderung.*

Wie aus Formel (3) ersichtlich ist, ist der Modul des Zerfalls in Ionen gleichen Ladungsgrades ($\alpha$) verhältnisgleich den in der Lösung beobachteten Volumenänderungen ($\Delta v$). Daher werden wir in den folgenden Tabellen, je nach Maßgabe der Zweckmäßigkeit, von Fall zu Fall verschiedene Eigenschaften der Lösungen entweder mit den uns bekannten Werten $\alpha$, oder mit den unmittelbar während des Versuchs beobachteten Werten $\Delta v$ vergleichen.

Thomsen[1]) beobachtete in seinen bekannten Arbeiten die Reaktionswärme ($Q$) während einer Reihe von Prozessen der Verdrängung bestimmter Säuren durch andere Säuren, oder der Bildung saurer Salze in den Lösungen. Ostwald[2]) beobachtete während derselben Prozesse die Veränderung des spezifischen Gewichts und gelangte zu einer sehr nahen Analogie. Wir haben die Werte Ostwalds (für Lösungen von nahezu normaler Konzentration) bei gegenseitiger Reaktion von 2000 cm³ Lösungen verschiedener Salze mit wechselnden Mengen von Säurelösungen in Volumenänderungen $\Delta v$ umgerechnet; die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. Paralleler Verlauf der Volumenänderung ($\Delta v$) und der Reaktionswärme ($Q$) in Lösungen.

| Reaktion | $\Delta v$ in cm³ | $Q$ in cal | Verhältnis $\Delta v$ | Verhältnis $Q$ |
|---|---|---|---|---|
| $Na_2SO_4$ + 500 cm³ $H_2SO_4$ . . . | + 2,1 | — 631 | 29 | 31 |
| $Na_2SO_4$ + 2000 „ $H_2SO_4$ . . . | + 3,9 | — 1176 | 54 | 58 |
| $Na_2SO_4$ + 500 „ $HNO_3$ . . . | + 4,6 | — 1292 | 63 | 64 |
| $Na_2SO_4$ + 2000 „ $HNO_3$ . . . | + 7,3 | — 2026 | 100 | 100 |
| $NaNO_3$ + 2000 „ $H_2SO_4$ . . . | — 1,1 | + 379 | — 15 | — 19 |
| NaCl + 1000 „ HCl . . . | — 0,1 | — 32 | — 1 | 2 |
| $Na_2SO_4$ + 500 „ HCl . . . . . | + 4,6 | — 1247 | 63 | 62 |
| $Na_2SO_4$ + 2000 „ HCl . . . . . | + 6,7 | — 1872 | 92 | 92 |
| NaCl + 2000 „ HCl . . . . . | — 1,1 | + 336 | — 15 | — 17 |

Die Werte der Tabelle 6 beweisen in so glänzender Weise den vollkommenen Parallelismus der Werte $\Delta v$ und $Q$, daß sie keiner weiteren Erörterung bedürfen.

Jedoch darf dabei der Umstand nicht vernachlässigt werden, daß uns in der Mehrheit der Fälle die eigene Dissoziationswärme der Elektrolyte mit einem nur unzureichenden Genauigkeitsgrad bekannt ist; dies ist der Grund, weshalb die Aufgabe der Bestimmung des Moduls des Zerfalls in Ionen für Elektrolytenlösungen auf rein thermochemischem Wege, bisher noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnte.

Weiter stellen für uns die Arbeiten Traubes[3]) ein besonderes Interesse dar. Dieser Forscher vergleicht die Volumina von Lösungen gleicher Konzentration (gewöhnlich halbmolarer) einer Reihe von Säuren HX mit ihren Natriumsalzen NaX. Traube findet hier eine qualitative Analogie zwischen $\Delta v = HX - NaX$ und dem Dissoziationsgrad $i$ der Säure HX (nach

[1]) J. Thomsen, Pogg. Ann. **138**, 65, 1869. — [2]) W. Ostwald, Pogg. Ann., Erg.-Bd. **8**, 154, 1876; Journ. f. prakt. Chem. (N.F.) **16**, 385, 1877; **18**, 328, 1878; Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891. — [3]) I. Traube, Chem. Ber. **25**, 2524, 1892.

Arrhenius). Wir unsererseits führen in Tabelle 7 einen ähnlichen Vergleich von $\Delta v$ mit dem Modul des Zerfalls in Ionen $\alpha$ der Säure HX (normaler Konzentration) durch, indem wir kleine Berichtigungen entsprechend den gegenwärtigen Werten von $\Delta v$ vornehmen; in solchen Fällen geben wir die Werte Traubes in Klammern; dabei finden wir statt einer qualitativen Analogie einen fast quantitativen Parallelismus.

Die Werte $\Delta v$ wachsen mit Verringerung des Dissoziationsgrades der Säuren mit einer solchen Gesetzmäßigkeit, daß wir auch hierin ein Verfahren für eine Größenbestimmung des Moduls des Zerfalls in Ionen für Säurelösungen haben.

Tabelle 7. Volumendifferenz ($\Delta v$) von Lösungen der Säuren HX und Salze NaX; Modul des Zerfalls in Ionen der Säuren $\alpha$ und Dissoziationsgrad $i$ nach Arrhenius.

| Säuren | $(1-i)\cdot 100$ | $\Delta v$ für HX — NaX | $1-\alpha$ |
|---|---|---|---|
| Salpetersäure | 13 | 0,1 (0,4) | 0 |
| Bromwasserstoffsäure | 16 | 0,2 (0,3) | 0 |
| Salzsäure | 18 | 0,6 (1,0) | 1 |
| Jodwasserstoffsäure | 15 | 0,8 (1,2) | — 2 |
| Trichloressigsäure | 32 | 1,0 | 13 |
| Dichloressigsäure | 70 | 8,5 | 36 |
| Ameisensäure | 92 | 9,3 | 42 |
| Monochloressigsäure | 94,2 | 10,6 | 49 |
| Essigsäure | 99,4 | 10,8 (12,1) | 55 |
| Milchsäure | 98,4 | 12,1 (13,1) | 59 |
| Propionsäure | 99,5 | 12,2 (12,7) | 62 |
| Buttersäure | 99,6 | 13,8 (14,1) | 70 |

*VII. Veränderung der Werte des Moduls des Zerfalls in Ionen, im Zusammenhang mit der wechselnden Konzentration der Lösung.*

Die von Ostwald[1]), Tammann[2]), Saslawsky[3]) und seinen Mitarbeitern durchgeführten Versuche der Neutralisation einer beliebigen Säure durch eine Na-Base haben gezeigt, daß die bei dieser Reaktion beobachtete Volumenvergrößerung $\Delta v$ sich bei Verdünnung der Lösung verändert, wobei bei schwach dissoziierten Säuren $\Delta v$ stärker wächst als bei vollständig dissoziierten Säuren.

Hieraus kann der unmittelbare Schluß gezogen werden, daß die volumetrische Untersuchung darauf hinweist, daß der Modul des Zerfalls in

[1]) W. Ostwald, Pogg. Ann., Erg.-Bd., **8**, 154, 1876; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **16**, 385, 1877; **18**, 328, 1878; Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891. — [2]) G. Tammann, ZS. f. phys. Chem. **16**, 91, 1895. — [3]) I. I. Saslawsky, E. G. Standel u. W. W. Towarow, ZS. f. anorg. Chem. **180**, 241, 1929; **186**, 171, 1930.

Ionen nicht vollständig dissoziierter Säuren mit der Verdünnung der Lösung wächst.

*VIII. Gegenseitige Wirkung einer Basenlösung und zweier im Überschuß vorhandener Säuren.*

Diese in theoretischer Hinsicht wichtige Reaktion werden wir an Hand zweier verschiedener Fälle (A) und (B) betrachten.

A. Die Neutralisation der Base wurde nacheinander in zwei Stufen durchgeführt: Die Base (z. B. NaOH) wurde zuerst vollständig mit Hilfe einer Säure (z. B. HX) neutralisiert, alsdann wurde zur Lösung des erhaltenen Salzes (NaX) der Überschuß einer anderen Säure (z. B. HY) hinzugefügt.

Wir schreiben unter die chemische Formel eines jeden Elektrolyten die Zahl der ihm entsprechenden Ionen. Die Anzahl der Na-Ionen nehmen wir bedingungsweise gleich 100 an. Unter Einhaltung der früheren Bezeichnungen erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + X' \rightarrow Na^{\cdot} + X' + H_2O + \Delta v_1 \\ 100 + 100 + \alpha_1 + \alpha_1 \rightarrow 100 + 100 \quad\quad + \Delta v_1 \end{array}\right\} \quad (5)$$

d. h. das Verschwinden von $2\alpha_1$-Ionen aus der Lösung hat eine Vergrößerung des Volumens um $\Delta v_1$ zur Folge. Ebenso erhalten wir

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Y' \rightarrow Na^{\cdot} + Y' + H_2O + \Delta v_2 \\ 100 + 100 + \alpha_2 + \alpha_2 \rightarrow 100 + 100 \quad\quad + \Delta v_2 \end{array}\right\} \quad (6)$$

und nach Subtraktion von (6) aus (5):

$$2\alpha_1 - 2\alpha_2 = \Delta v_1 - \Delta v_2. \quad (7)$$

Weiterhin ist durch einfache Beobachtung bereits seit langem festgestellt worden, daß bei Auflösung von je einem Grammäquivalent NaY + HX oder NaX + HY in gleichen Mengen Wasser in beiden Fällen ein und dasselbe Gleichgewicht erhalten wird (wir bezeichnen es mit $A$), in dem augenscheinlich ein und dieselbe, uns vorläufig unbekannte Anzahl Ionen ($Z$) enthalten ist. Daher haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + Y' + H^{\cdot} + X' \rightarrow \text{Gleichgewicht } A + \Delta v_3 \\ 100 + 100 + \alpha_1 + \alpha_1 \rightarrow \quad Z \quad\quad + \Delta v_3 \end{array}\right\} \quad (8)$$

$$\left.\begin{array}{l} Na^{\cdot} + X' + H^{\cdot} + Y' \rightarrow \text{Gleichgewicht } A + \Delta v_4 \\ 100 + 100 + \alpha_2 + \alpha_2 \rightarrow \quad Z \quad\quad + \Delta v_4 \end{array}\right\} \quad (9)$$

Durch Subtraktion von (9) aus (8) erhalten wir:

$$2\alpha_1 - 2\alpha_2 = \Delta v_3 - \Delta v_4. \quad (10)$$

Schließlich erhalten wir durch Gegenüberstellung von (7) und (10):

$$\Delta v_1 - \Delta v_2 = \Delta v_3 - \Delta v_4. \qquad (11)$$

Auf dem Versuchswege ist die Richtigkeit der Gleichung (11), soweit uns bekannt, zum ersten Male durch Ostwald[1]) festgestellt worden. Z. B.:

$$\begin{aligned} 2\,NaOH + 2\,HCl &\rightarrow \Delta v_1 = 38{,}4\ cm^3 \\ 2\,NaOH + H_2SO_4 &\rightarrow \Delta v_2 = 23{,}0\ \text{„} \\ \hline \Delta v_1 - \Delta v_2 &= 15{,}4\ cm^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Na_2SO_4 + 2\,HCl &\rightarrow \Delta v_3 = 13{,}0\ cm^3 \\ 2\,NaCl + H_2SO_4 &\rightarrow \Delta v_4 = -\ 2{,}5\ \text{„} \\ \hline \Delta v_3 - \Delta v_4 &= 15{,}5\ cm^3 \end{aligned}$$

Dieselbe Gesetzmäßigkeit bleibt bestehen, wenn die Na-Base durch eine beliebige andere Base ersetzt wird. Z. B.

$$\begin{aligned} 2\,KOH + 2\,HNO_3 &\rightarrow \Delta v_1 = 40{,}0\ cm^3 \\ 2\,KOH + H_2SO_4 &\rightarrow \Delta v_2 = 23{,}8\ \text{„} \\ \hline \Delta v_1 - \Delta v_2 &= 16{,}2\ cm^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_2SO_4 + 2\,HNO_3 &\rightarrow \Delta v_3 = +\ 14{,}0\ cm^3 \\ 2\,KNO_3 + H_2SO_4 &\rightarrow \Delta v_4 = -\ 2{,}4\ \text{„} \\ \hline \Delta v_3 - \Delta v_4 &= 16{,}4\ cm^3 \end{aligned}$$

Den rauminhaltlichen Beziehungen der Lösungen (11) durchaus parallel verhalten sich während der Reaktionen auch ihre optischen Eigenschaften. In Gleichung (12) bezeichnet $\Delta N$ die Veränderung der Brechungszahl der Lösung:

$$\Delta N_1 - \Delta N_2 = \Delta N_3 - \Delta N_4. \qquad (12)$$

In den unten angeführten Versuchsergebnissen einer Beobachtung, die mit Salzen der Ameisen- und der Buttersäure durchgeführt wurde, sind die Werte der Brechungszahl mit 100000 multipliziert.

$$\begin{aligned} KOH + HCOOH &\rightarrow \Delta N_1 = 484 \\ KOH + HC_4O_2H_7 &\rightarrow \Delta N_2 = 254 \\ \hline \Delta N_1 - \Delta N_2 &= 230 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} KCOOH + HC_4O_2H_7 &\rightarrow \Delta N_3 = \quad 66 \\ KC_4O_2H_7 + HCOOH &\rightarrow \Delta N_4 = -\ 166 \\ \hline \Delta N_3 - \Delta N_4 &= \quad 232 \end{aligned}$$

[1]) W. Ostwald, Pogg. Ann., Erg.-Bd., **8**, 154, 1876; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **16**, 385, 1877; **18**, 328, 1878; Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891.

Solcher Beispiele kann man Dutzende anführen. Die gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit den Forderungen der Gleichungen (11) und (12) bestätigt ein weiteres Mal die Richtigkeit unserer grundlegenden Behauptung: Die Volumenänderungen während der Reaktion sind verhältnisgleich der Veränderung der Zahl der in der Lösung befindlichen Ionen gleichen Ladungsgrades.

B. Die Neutralisation der Base wurde gleichzeitig durch zwei im Überschuß vorhandene Säuren durchgeführt. Dabei stellt sich in der Lösung offenbar das Gleichgewicht ein, das in den Beziehungen (8) und (9) bedingungsweise als „Gleichgewicht $A$" bezeichnet wurde. Im wesentlichen besteht das volumetrische Verfahren zur Erforschung solcher Art Gleichgewichte in folgendem.

Setzen wir ein und demselben Volumen einer Lösung gleichzeitig ein Grammäquivalent einer Base (z. B. $NaOH$) und je ein Grammäquivalent der einbasischen Säuren $HA$ und $HA_1$ zu. Bezeichnen wir weiter den Teil der Wasserstoffionen $H^{\cdot}$ aus dem Bestand der Säure $HA$, die an der Reaktion mit den Hydroxylionen unserer Base teilgenommen haben, mit $x$: der Teil der Ionen $H^{\cdot}$ aus dem Bestand der Säure $HA_1$ entspricht somit der Menge $1 - x$. Bezeichnen wir schließlich die Volumenänderung, die der vollständigen Neutralisation eines Grammäquivalents der in Frage kommenden Base durch ein Grammäquivalent der Säure $HA$ entspricht, mit $\Delta v$ und durch ein Grammäquivalent der Säure $HA_1$ mit $\Delta v_1$.

Falls die Lösung eines Grammäquivalents unserer Base gleichzeitig mit beiden Lösungen der Grammäquivalente unserer Säuren vermischt wird, zeigt der Versuch eine neue Volumenänderung $\Delta v_2$. Da nunmehr beide Säuren an der Neutralisationsreaktion teilnehmen, muß der Wert $\Delta v_2$ zwischen den beiden Werten $\Delta v$ und $\Delta v_1$ liegen (selbstverständlich müssen alle Nebeneinflüsse, wie z. B. die Bildung saurer Salze, Komplexe usw. ausgeschlossen werden).

Unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen erhalten wir offenbar:

$$x = \frac{\Delta v - \Delta v_2}{\Delta v - \Delta v_1} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\Delta v - \Delta v_1}$$

oder

$$\frac{1 - x}{x} = \frac{\Delta v_2 - \Delta v_1}{\Delta v - \Delta v_2}. \tag{13}$$

Das Gesetz der Verteilung zweier Säuren auf ein und dieselbe Base, zu dessen Ausdruck Gleichung (13) eine der zahlreichen Formen darstellt, kann theoretisch auf verschiedene Art und auf Grund mannigfacher Eigenschaften der Lösung entwickelt werden.

Als Begründer dieses Gesetzes sind Thomsen[1]), der das thermochemische Verfahren ausgearbeitet hat, und Ostwald[2]), der das volumetrische und das optische Verfahren anwandte, anzusehen. Alle drei Verfahren geben eine genügende Übereinstimmung der Ergebnisse.

Von ganz besonderem Interesse ist für uns folgende theoretische Schlußfolgerung von Arrhenius[3]): die Verteilung der Säuren auf zwei Basen entspricht dem Verhältnis des Grades ihrer elektrolytischen Dissoziation, bei entsprechenden Konzentrationen der Lösungen. Die vortreffliche Übereinstimmung der Arrheniusschen Schlußfolgerung mit den Versuchsergebnissen aus dem volumetrischen Verfahren ist aus Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8. Verteilung der Säuren (0,33 n) auf ein und dieselbe Base.

| | $1-x$ volumetrisch | $1-x$ nach Arrhenius |
|---|---|---|
| Trichloressigsäure : Dichloressigsäure . . . | 0,71 | 0,69 |
| Dichloressigsäure : Milchsäure . . . . . | 0,91 | 0,95 |
| Trichloressigsäure : Ameisensäure . . . . . | 0,97 | 0,97 |
| Ameisensäure : Milchsäure . . . . . | 0,54 | 0,56 |
| „ : Essigsäure . . . . . | 0,76 | 0,75 |
| „ : Buttersäure . . . . . | 0,80 | 0,79 |
| „ : Isobuttersäure . . . . | 0,79 | 0,79 |
| „ : Propionsäure . . . . . | 0,81 | 0,80 |
| „ : Glykolsäure . . . . . | 0,44 (?) | 0,53 |
| Essigsäure : Buttersäure . . . . . | 0,53 | 0,54 |
| „ : Isobuttersäure . . . . | 0,53 | 0,54 |

### *IX. Theoretische Deutung der Versuchsergebnisse.*

Die Werte der Tabelle 8 sind für uns in doppelter Beziehung von großem Interesse.

Erstens zeugt die vorzügliche Übereinstimmung der Schlußergebnisse mittelbar von der grundsätzlichen Richtigkeit der Gedankengänge, die den beiden hier angewandten Untersuchungsverfahren — dem volumetrischen und dem elektrolytischen — zugrunde gelegt sind.

Zweitens verdient der Umstand Beachtung, daß die Säuren sich auf ein und dieselbe Base in einem anderen Verhältnis verteilen wie ihre Moduln des Zerfalls in Ionen. Zweifellos nehmen an der Neutralisationsreaktion alle die Wasserstoffkationen der Säuren teil, die über einen hierfür genügenden Beweglichkeitsgrad verfügen. Und gerade diese Menge genügend beweglicher Ionen entspricht offensichtlich nicht der Gesamtzahl der in der

[1]) J. Thomsen, Pogg. Ann. **138**, 65, 1869. — [2]) W. Ostwald, Pogg. Ann., Erg.-Bd., **8**, 154, 1876; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **16**, 385, 1877; **18**, 328, 1878; Lehrbuch der allgemeinen Chemie. Leipzig 1891. — [3]) S. Arrhenius, Zs. f. phys. Chem. **5**, 1, 1890.

Lösung enthaltenen Ionen; mit anderen Worten: nicht alle in der Lösung befindlichen Ionen verfügen über einen gleichen Beweglichkeitsgrad.

Wir halten es für möglich, uns einzelne Ionen oder Ionengruppen vorzustellen, die von einem gewissen Überschuß von Ionen entgegengesetzter Ladung umringt sind. Auf diese Weise bleiben in der Lösung im wesentlichen die kennzeichnenden Besonderheiten erhalten, die uns aus der Betrachtung der Kristallgitter bekannt sind; nur ist in der Lösung die ungleichmäßige Verteilung der Ionen nicht konstant, sondern besteht als ein gewisses Mittel im Verhältnis zur Zeit. Der Gleichgewichtszustand in der Lösung wird dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung von „Ionen-Atmosphären" (nach der Terminologie von Debye und Hückels) bereits beendet ist. Im Falle einer Störung des Gleichgewichts unter dem Einfluß des einen oder anderen chemischen Reagens oder der Einwirkung elektrischer Kräfte, findet eine mehr oder weniger vollständige Zerstörung der Ionenatmosphäre statt; aus dieser Atmosphäre reißen äußere Kräfte, je nach Art und Größe, eine gewisse Anzahl Ionen einer bestimmten Sorte heraus, die in der Ionenatmosphäre weniger stark festgehalten werden.

Die hier von uns geschilderten Gedankengänge sind durchaus nicht neu: vieles darin steht im Einklang mit den Anschauungen, die von solchen Kennern der Lösungstheorie, wie van Laar (1894 bis 1924), Bjerrum (1906 bis 1918), Milner (1912), Hertz (1912), Ghosh (1921), Debye und Hückels (1923), Brodsky (1924 bis 1933), Nernst (1927), Onsager (1927), Fajans (1928), Falkenhagen (1928) u. a. entwickelt worden sind.

Uns gehört eigentlich nur der Versuch, eine gewisse quantitative Einteilung in dem Bestand der einzeln in der Lösung vorhandenen Ionen durchzuführen, die in ihrer Gesamtheit die „Ionenatmosphäre" bilden. Ein Teil dieser Ionen, der über einen maximalen Beweglichkeitsgrad verfügt, wird leichter aus der Ionenatmosphäre herausgerissen — wir nennen sie „freie Ionen"; die relative Menge dieser freien Ionen kann im großen und ganzen mit Hilfe der Verfahren festgestellt werden, die bereits von Arrhenius vorgeschlagen worden sind. Die anderen Ionen dagegen — wir wollen sie „halbfreie Ionen" nennen — sind, obwohl sie unabhängig voneinander bestehen, gleich einer ganzen Reihe uns bekannter kosmischer Körper, in ihrer Bewegung eng miteinander verbunden, und verhalten sich häufig unter der Einwirkung fremder Einflüsse wie eine einzige Assoziation. Die von uns vorgeschlagene Konstante — der Modul des Zerfalls in Ionen — kennzeichnet die Gesamtmenge der Ionen, die sich in der Lösung des in Frage kommenden Elektrolyten befinden, d. h. die Summe der freien und halbfreien Ionen.

Es ist selbstverständlich, daß Elektrolyte mit einem großen Modul des Zerfalls in Ionen auch eine bedeutende Menge freier Ionen in der Lösung zeigen werden, da der Zusammenhang zwischen den einzelnen Ionen hier augenscheinlich schwach ist. Umgekehrt verfügen Stoffe mit einem kleinen Modul des Zerfalls in Ionen zweifellos über Ionen, die einander mit größerer Kraft anziehen, und in diesem Falle muß die relative Menge der halbfreien Ionen die Menge der freien Ionen, die über eine unabhängige Bewegungsmöglichkeit verfügen, bedeutend übersteigen.

## *X. Zusammenfassung.*

1. Der Verfasser unternimmt die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte in der Lösung, unter Anwendung des optischen und des volumetrischen Verfahrens.

2. In Lösungen verschiedener Konzentration zerfallen die Salze der Alkalimetalle und starke Mineralsäuren praktisch vollständig in Ionen.

3. Für nur teilweise in Ionen dissoziierte Säurelösungen ergeben das volumetrische und das optische Verfahren naheliegende Werte für den Modul des Zerfalls in Ionen.

4. In einer Reihe von Fällen stehen Reaktionswärme und Lösungsvolumen in engem Zusammenhang mit dem Modul des Zerfalls in Ionen.

5. Die volumetrische Untersuchung zeigt, daß der Modul des Zerfalls in Ionen nicht vollständig in Ionen dissoziierter Säuren mit der Verdünnung der Lösung wächst.

6. Das volumetrische und optische Studium der Reaktion einer gleichzeitigen gegenseitigen Wirkung einer Basenlösung und zweier Säurelösungen führt zur Erkenntnis, daß die in der Lösung enthaltenen Elektrolytionen über einen verschiedenen Beweglichkeitsgrad verfügen (freie und halbfreie Ionen).

7. Die in vorliegender Arbeit entwickelten Gedankengänge widersprechen in keiner Weise der Arrheniusschen Lösungstheorie. Mittels des Verfahrens der elektrischen Leitfähigkeit und in einzelnen Fällen auch des volumetrischen Verfahrens wird die relative Menge der freien Ionen bestimmt; der Modul des Zerfalls in Ionen kennzeichnet die Gesamtmenge der in der Lösung enthaltenen freien und halbfreien Ionen.

*Iwanowo-Oblastnoi, U. d. S. S. R.* (früher Iwanowo-Wosnessensk), Laboratorium für anorganische und allgemeine Chemie des Chemisch-Technologischen Instituts.

# Neuere Fragen und Anschauungen über Dimensionen, Einheiten und Maßsysteme der elektromagnetischen Größen.

Von **J. Fischer** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 13. März 1936.)

Die Frage nach der Anzahl der unabhängigen Grundeinheiten und Dimensionen wird untersucht. Es wird gezeigt, wie man sich die Schreibweise der elektromagnetischen Gleichungen (Stellung gewisser Koeffizienten) und die bis heute bekannten Maßsysteme (Einheitenbestimmung) entstanden denken kann. Die absoluten Systeme und das praktische System werden gegeneinander abgegrenzt und ein Maßsystemschlüssel wird gegeben. Auf die Möglichkeit der Rechnung ohne Maßsystem wird hingewiesen.

## *1. Fragestellung.*

Auf dem Gebiete der Einheiten und Dimensionen der elektromagnetischen Größen haben sich neuerdings mehrere Fragen erhoben, die man etwa folgendermaßen kennzeichnen kann:

Pl. Andronescu[1]) sagt aus, „daß man für die elektrischen und magnetischen Größen ein Maßsystem mit fünf willkürlichen Einheiten besitzt; die Anzahl der Dimensionen kann fünf, vier oder drei werden . . .“ A. Sommerfeld[2]) hat dagegen kürzlich so formuliert: die Frage nach den Dimensionen der elektromagnetischen Größen „hängt nicht von der Wahl, sondern nur von der Zahl der Grundeinheiten ab“.

Es erhebt sich also als erstes die Frage, inwiefern die Zahl der Dimensionen und der Grundeinheiten verschieden voneinander sein kann. Man beantwortet sie dadurch, daß man die Begriffe „Einheit“ und „Dimension“ festlegt.

Ferner kommt Andronescu[3]) zu dem Schluß: „Außer dem CGS$\varepsilon\mu$- bzw. Gaußschen System gibt es beim heutigen Stand der wissenschaftlichen Darstellung der elektrischen und magnetischen Größen kein anderes System. Die Mindestzahl der willkürlichen Einheiten ist fünf, so daß die Behauptung, die man heute hier und da findet, daß ein kohärentes Maßsystem mit vier Einheiten mit entsprechenden vier Dimensionen aufgestellt werden kann, von Grund auf unrichtig ist.“

---

[1]) Pl. Andronescu, Arch. f. Elektrot. **30**, 46, 1936. — [2]) A. Sommerfeld, ZS. f. techn. Phys. **16**, 420, 1935. — [3]) A. a. O., S. 57, Zeile 24 von oben.

Andererseits hat Maxwell gezeigt[1]), daß in den Grundgleichungen der Elektrizitätslehre vier Größen mehr auftreten, als Gleichungen vorhanden sind, somit voneinander nicht abhängen, und daß daher vier Grundeinheiten voneinander unabhängig gegeben werden können. Mit Hilfe von vier vorgegebenen Grundeinheiten können daher die Dimensionen aller elektrischen und magnetischen Größen ausgedrückt werden, und zwar als Produkte aus höchstens vier Faktoren. (In einem Beispiel nimmt Maxwell Grundeinheiten für Länge, Zeit, Masse, Ladung; alle, auch die magnetischen Größen, lassen sich dimensionsmäßig mit diesen vier Grundeinheiten ausdrücken.) Ferner wird in steigendem Maße sowohl in der Physik[2]), wie in der Elektrotechnik[3]) ein bald als „praktisches", bald als „internationales" oder „legales" bezeichnetes Maßsystem angewendet, in dem Volt, Amp., cm, sec die vier Grundeinheiten (Spannung, Strom, Länge, Zeit die vier Dimensionen) sind. Hinsichtlich der Zahl der Grundeinheiten, die er der Zahl der Dimensionen gleichsetzt, hat A. Sommerfeld ausgesprochen: „Ich werde mit vielen anderen die Zahl 4 befürworten ... Man tut den elektromagnetischen Größen Gewalt an, wenn man sie in das Prokrustesbett der 3 Einheiten hineinzwängt. Dagegen befinden sie sich in dem System der 4 Einheiten ganz bequem ..."

Damit sind zwei Fragen gestellt: Wie steht es mit der Zahl der Dimensionen in der Elektrizitätslehre? Enthält unser „praktisches" Maßsystem einen grundsätzlichen Fehler, der bisher vielleicht durch bestimmte willkürliche Festsetzungen verhüllt war? Befriedigende und vollständige Antworten lassen sich hier einzig dadurch finden, daß man die Entstehung der Einheiten- und Dimensionssysteme verfolgt und untersucht, in welcher Stellung zu den „absoluten" sich das „praktische" System befindet. Eine eingehendere Gegenüberstellung dürfte aber um so eher am Platze sein, als wir nur einerseits zusammenfassende Darstellungen der absoluten Systeme besitzen[4]) [5]), andererseits Mie die erste theoretische Begründung[6])

---

[1]) J. Clerk Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Berlin 1883. Art. 623. — [2]) Z. B. R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre. Berlin 1935, u. a. m. — [3]) Z. B. K. Küpfmüller, Einführung in die theoretische Elektrotechnik. Berlin 1932; J. Wallot, Theorie der Schwachstromtechnik. Berlin 1932. — [4]) W. Jaeger im Handbuch der Physik, herausgeg. von Geiger und Scheel. Berlin 1927. Bd. XVI, Kap.: Die elektrischen Einheiten und Normalien. — [5]) F. Emde im Handwörterbuch der Naturwissenschaften, herausgeg. von Dittler, Joos u. a., Jena 1932. Kapitel „Physikalische Maßsysteme". — [6]) G. Mie im Handbuch der Experimentalphysik, herausgeg. von Wien und Harms, Bd. XI (1), Elektrodynamik, Leipzig 1932.

des praktischen Systems verdanken [weswegen man seinen Namen[1]) ebenso mit diesem System verbinden sollte, wie man vom Gaußschen, Lorentzschen, Heavisideschen System spricht]. Zugleich führt uns die Entstehung der Einheitensysteme auf die Frage der Schreibweise der elektromagnetischen Gleichungen; diese Frage ist aber stets die eine Seite des Problems der Maßsysteme; die andere Seite ist die Bestimmung der Einheiten.

Wir sind damit dann auch in der Lage, gewisse Fragen der Schreibweise zu beantworten, die z. B. Andronescu zu seinen Schlüssen veranlaßt haben, so werden wir insbesondere uns mit der Stellung gewisser Koeffizienten und Größen, wie z. B. der Lichtgeschwindigkeit, beschäftigen und untersuchen, ob denn in den beiden Maxwellschen Gleichungen, im Strahlungsvektor (und sonst an allen Stellen, an denen im Gaußschen System die Lichtgeschwindigkeit steht), in der Tat die *gleiche* Größe auftritt (Andronescu nennt sie „Universalkonstante"), ob sie notwendig an allen Stellen die gleiche Größe ist, ob sie den Sinn einer neu zu definierenden Größe hat (und damit die Anzahl der Dimensionen vermehrt), ob und unter welchen Umständen sie verschwinden kann, u. a. m.

### 2. *Einheiten und Dimensionen*[2]).

Wir nehmen an, daß *jede* physikalische Größe durch eine *benannte* Zahl dargestellt werden könne (dies gelte zunächst auch für die „Koeffizienten" genannten Größen, in denen Wertbestimmungen physikalischer Eigenschaften ausgedrückt werden). Benannte Zahlen haben den Bau: „Zahl mal Einheit". Unter *Einheiten* versteht man entweder „primitive Einheiten": das sind gedachte oder verkörperte Modellstücke, Prototype, willkürlich festgelegte Beträge der betreffenden Größen (Vergleichseinheiten), oder „abgeleitete Einheiten": das sind im Zuge unserer Untersuchungen Potenzenprodukte unabhängiger, als Grundeinheiten betrachteter (gewählter) Einheiten. *Dimensionen* sind nach Fourier[3]) Zahlen, die angeben, wieviel mal so groß eine abgeleitete Einheit wird, wenn die Beträge

---

[1]) Vor Mie (vgl. Anm. 2, S. 364) hat als erster, wenn man von Maxwell (Anm. 1, S. 361) absieht, Giorgi (L'Elletricista 1902) ein Maßsystem mit vier Grundeinheiten, davon zwei elektrischen, vorgeschlagen. Jedoch hat Mie (a. a. O.) den grundsätzlichen Unterschied der praktischen Maßsysteme gegenüber den absoluten in der Art der Einheitenbestimmung festgestellt (vgl. Abschn. 5B). — [2]) Ausführlicher: J. Fischer, Zur Definition von physikalischen Größen in Gleichungen, Dimensionen, Einheiten, Benennungen usw. Phys. ZS. 37, 120, 1936. — [3]) M. Fourier, Analytische Theorie der Wärme. Berlin 1884. Art. 157 bis 162.

der Grundeinheiten geändert werden. Wir sind dagegen gewohnt, in der Dimension einer Größe nicht eine Zahl, sondern die Beziehung zu Grundeinheiten von gegebener Art, aber unbestimmtem Betrage zu sehen. Für diesen Dimensionsbegriff wurde an anderer Stelle die Bezeichnung „Benennung" vorgeschlagen[1]). Nicht um diesen Vorschlag zurückzuziehen, sondern um ihn nicht mit schon Anerkanntem zu verquicken, ist hier auf ihn verzichtet und überall die Bezeichnung „Dimension" angewendet. Es ist wichtig zu bemerken, daß in jedem Falle über die Dimension einer Größe nur ausgesagt werden kann auf Grund von der Art nach vorgegebenen Grundeinheiten. Es ist also nur sinnvoll, von der Dimension in bezug auf bestimmte Grundeinheiten (auf ein bestimmtes Einheiten- oder Maßsystem) zu sprechen. Daher ist die Anzahl der Dimensionen gleich der Anzahl der benutzten Grundeinheiten.

### *3. Der Zahlenfaktor* $4\pi$.

Die Behandlung der Maßsysteme der Elektrizitätslehre führt von selbst auf die Frage der Schreibweise der elektromagnetischen Gleichungen und damit auch notwendig auf die Stellung des Kugelflächenfaktors $4\pi$. Da reine Zahlen für die Dimensionen keine Rolle spielen, erledigen wir die an sich untergeordnete $4\pi$-Frage zum voraus, um nicht später durch sie fortwährend die Übersicht erschwert zu finden, und bemerken hierzu:

a) Den von der elektrischen und den von der magnetischen Menge Eins ausgehenden Fluß pflegt man entweder in eine oder in $4\pi$ Flußröhren (Feldlinien) einzuteilen; die Festlegung der Mengeneinheit selbst wird davon nicht berührt. Um daher im folgenden $4\pi$ an den gewohnten Plätzen zu finden, ersetze man überall $\mathfrak{D}$ durch $\mathfrak{D}^*/\delta$ und $\mathfrak{B}$ durch $\mathfrak{B}^*/\beta$ und verfüge nach Wahl über $\delta$ und $\beta$. Sehr gebräuchlich ist $\delta = 1$, $\beta = 4\pi$ (so meist beim absoluten elektromagnetischen, immer beim ursprünglichen technischen Maßsystem).

b) In den „rationalen" absoluten Maßsystemen tritt $4\pi$ lediglich im Nenner der (Coulombschen) Punktkraftgesetze auf, weil für sie nach Lorentz die Einheit der elektrischen Ladung und die Einheit der magnetischen Menge $1/\sqrt{4\pi} = 0{,}2821$ mal so groß angenommen wird als im entsprechenden nichtrationalen System.

### *4. Die Schreibweise der Gleichungen und die Entstehung der Maßsysteme.*

Es ist klar, daß jedes Maßsystem unabhängige Einheiten (Dimensionen) für Zeit und Länge besitzt.

---

[1]) J. Fischer, wie Anm. 1, Abschn. C.

a) Man denke sich, von irgend einer Gleichung und gewählten Grundgrößen ausgehend, die elektromagnetischen Gleichungen so der Reihe nach angeschrieben, daß immer durch die folgende *eine* neue Größe definiert wird. So lange man sich auf die elektromagnetischen Gleichungen beschränkt, wird man stets finden, daß *vier* Größen mehr als Gleichungen vorhanden und daher voneinander unabhängig sind[1]). Auf diese von Maxwell (l. c.) gefundene Tatsache haben insbesondere Mie[2]), Wallot[3]) und Sommerfeld[4]) hingewiesen. Wir kommen auf sie in c) zurück.

b) Nun denke man sich *jede* auftretende Größe mit Hilfe einer ihr eigentümlichen primitiven Einheit als benannte Zahl ausgedrückt. Da die primitiven Einheiten der durch eine Gleichung verbundenen Größen weder zueinander, noch zu der Gleichung eine Beziehung haben sollen, ist die betreffende Gleichung erfüllbar durch Einfügen eines Proportionalitätsfaktors, der als benannte Zahl eine Einheitenbeziehung zum Ausdruck bringt[5]). *Offensichtlich unterscheiden sich dann die Einheitensysteme in diesen Faktoren.* Eine Schreibweise, die nicht nur alle erdachten, sondern alle denkbaren Einheitensysteme umfassen sollte, müßte die sämtlichen Einheitenfaktoren und ihre Beziehungen zueinander zum Ausdruck bringen; sie wäre nicht schwierig, aber unübersichtlich. In vielen Gleichungen hat man nie einen anderen Faktor in Betracht gezogen als die unbenannte Zahl Eins[6]). Be-

---

[1]) In einer Schreibweise, die mit Maßsystemen nichts zu tun hat, d. h. „maßunabhängig" aufgefaßt werden kann, ist eine solche Reihenfolge, für die man z. B. Länge, Zeit, Kraft und Ladung als unabhängige Grundgrößen wählen kann, die folgende:

$$\mathfrak{K} = Q\mathfrak{E}, \qquad U = \int \mathfrak{E}\,\mathrm{d}\mathfrak{r}, \quad \oint \mathfrak{D}\,\mathrm{d}\mathfrak{f} = \Sigma Q, \qquad \mathfrak{D} = \varepsilon\mathfrak{E}, \quad w_e = \tfrac{1}{2}\mathfrak{E}\mathfrak{D},$$

$$I = -\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}, \quad I = \int \mathfrak{G}\,\mathrm{d}\mathfrak{f}, \qquad \mathfrak{G} = \varkappa\mathfrak{E}, \quad \oint \mathfrak{H}\,\mathrm{d}\mathfrak{r} = \Sigma I + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathfrak{D}\,\mathrm{d}\mathfrak{f},$$

$$-\oint \mathfrak{E}\,\mathrm{d}\mathfrak{r} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathfrak{B}\,\mathrm{d}\mathfrak{f}, \quad \mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H}, \qquad w_m = \tfrac{1}{2}\mathfrak{H}\mathfrak{B},$$

$$\mathfrak{S} = [\mathfrak{E}\mathfrak{H}], \quad \text{usw. für } \mathfrak{E}^e, \mathfrak{M}; \; C, \; L, \; R \text{ u. a.}$$

— [2]) G. Mie, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Stuttgart 1912 (Vorwort!). — [3]) J. Wallot im Handbuch der Physik, herausgeg. von Geiger und Scheel, Berlin 1926. Bd. II, Kap. 1. — [4]) A. Sommerfeld, ZS. f. techn. Phys. **16**, 420, 1935. — [5]) Beispiel aus der Mechanik: Wenn man unabhängige Einheiten für Länge, Zeit, Kraft und Masse hat, so ist die Grundgleichung der Mechanik: $b = f \cdot \frac{K}{m}$; der Proportionalitätsfaktor ist $f$. — [6]) Z. B. definiert man stets $I = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ und 1 Stromeinheit = 1 Ladungseinheit : 1 Zeiteinheit.

sondere Aufmerksamkeit wird man dagegen jenen Stellen schenken, an denen mechanische und elektromagnetische Kraft-, Arbeit- und Energieausdrücke aneinander anschließen. Schreibt man also allgemein

$$w_e = k_1 \cdot \frac{\mathfrak{E}\mathfrak{D}}{2}, \quad w_m = k_2 \frac{\mathfrak{H}\mathfrak{B}}{2}, \tag{1}$$

so bleiben die Einheiten (Dimensionen) der angeschriebenen Größen voneinander unabhängig, solange über $k_1$ und $k_2$ noch nicht verfügt ist. Ebenso wird man vorsichtshalber dort verfahren, wo elektrische und magnetische Größen aneinander anschließen, so in den beiden Hauptgleichungen und im Energiestrahlungsvektor:

$$\gamma_1 \cdot \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \mathfrak{G} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}; \quad \gamma_2 \operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}; \quad \gamma_3 [\mathfrak{E}\mathfrak{H}] = \mathfrak{S}. \tag{2}$$

Gelten dann die Beziehungen

$$\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H}, \quad \mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}, \quad \oint \mathfrak{D}\, \mathrm{d}\mathfrak{f} = Q, \quad \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \int \mathfrak{G}\, \mathrm{d}\mathfrak{f}$$

in der angeschriebenen Form, so ergeben sich die folgenden Dimensionsbeziehungen für die $k_{1,2}$ und $\gamma_{1,2,3}$:

$$[\gamma_1] = \left[\frac{L}{T}\left(\varepsilon \mu \frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2}\right]; \quad [\gamma_2] = \left[\frac{L}{T}\left(\varepsilon \mu \frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2}\right]; \quad [\gamma_3] = \left[\frac{L}{T}(\varepsilon \mu k, k_2)^{1/2}\right]. \tag{3}$$

Ferner ergibt die Wellengleichung für die Ausbreitungsgeschwindigkeit in einem durch $\varepsilon$ und $\mu$ gekennzeichneten Nichtleiter

$$v = \sqrt{\frac{\gamma_1 \gamma_2}{\varepsilon \mu}}.$$

was wir für den leeren Raum schreiben als Lichtgeschwindigkeit $c$:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma_1 \gamma_2}{\varepsilon_0 \mu_0}} \qquad \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r, \quad \frac{\mu}{\mu_0} = \mu_r\right) \tag{4}$$

Von den zahlreichen hieraus folgenden Möglichkeiten wurden benutzt (1. 2.):

1. Man setzt $k_1 = k_2 = 1$. Dann ist nach (3) und (4)

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma, \tag{5}$$

$$\gamma = c \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}; \qquad [\gamma] = \left[\frac{L}{T} \varepsilon_0^{1/2} \mu_0^{1/2}\right]. \tag{6}$$

Damit ist zunächst die berechtigte Frage beantwortet, warum in den Hauptgleichungen und im Strahlungsvektor *derselbe* Faktor auftritt: dies ist eine einfache Folge des Ansatzes $k_1 = k_2 = 1$, d. h. $w_e = \frac{1}{2}\mathfrak{E}\mathfrak{D}$, $w_m = \frac{1}{2}\mathfrak{H}\mathfrak{B}$ für elektrische und magnetische Energiedichte, die beide die gleiche Dimen-

sion haben. So wird in den bisher gebräuchlichen Maßsystemen verfahren. Entsprechend seiner Stellung in Gleichung (2) ist der Faktor $\gamma$ nur in solchen Systemen eine *benannte* Zahl, die von der Annahme ausgehen, daß die elektrischen und magnetischen Einheiten unabhängig voneinander festgesetzt seien; dies sind die nach Gauß und Lorentz benannten Systeme. Im *praktischen* System z. B. werden die magnetischen an die elektrischen Einheiten angeschlossen und daher gesetzt $\gamma = 1$, somit gilt in diesem

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}. \tag{7}$$

2. Man setzt $\varepsilon$ und $\mu$ als reine Zahlen, $\varepsilon_0 = 1$, $\mu_0 = 1$. Dann ergibt Gleichung (4): $c = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$. Außerdem bedeutet es keine unbequeme Einschränkung, $\gamma_2 = k_1$ und $\gamma_1 = k_2$ zu setzen. Dann ist nach Gleichung (3): $\gamma_3 = c^2$. Die Vorteile dieser Schreibweise ergeben sich natürlich erst aus der Kenntnis der Konstanten $k_1$ und $k_2$ im Einzelnen, sie wurden kürzlich an anderer Stelle gezeigt[1]). Auf ähnliche Weise läßt sich die von Emde angegebene „didaktische Schreibweise“[2]) ableiten.

Wichtig ist, daß in beiden Fällen *zwei* universelle Konstante erscheinen, die in bestimmter Beziehung zur Lichtgeschwindigkeit stehen.

c) Wir können somit die zwei bisher gebräuchlichsten Systeme von Dimensionsformeln einander gegenüberstellen. Das eine baut nach a) die Dimensionen aus vier unabhängigen Grundeinheiten auf; für die linke Spalte der Tabelle, die einen Auszug zeigt, ist das Maxwellsche Beispiel benutzt: $[L]$, $[M]$, $[T]$, $[Q]$ als Grundeinheiten, mit $[W] = [L^2 M T^{-2}]$. Das andere System geht aus von $w_e = \frac{\varepsilon}{2} \mathfrak{E}^2$, $w_m = \frac{\mu}{2} \mathfrak{H}^2$ oder in völliger Übereinstimmung von

$$K_e = \frac{e_1 e_2}{4\pi \varepsilon r^2}, \qquad K_m = \frac{m_1 m_2}{4\pi \mu r^2}, \qquad [w_e] = [w_m] = [M L^{-1} T^{-2}];$$

die rechte Spalte der Tabelle zeigt, daß auch hier jede Dimension als Produkt aus höchstens vier Faktoren dargestellt wird, die Gesamtzahl der benutzten Dimensionsbuchstaben ist aber fünf. Stellt dies einen Widerspruch vor, derart, daß das Fünfersystem das allgemeinere ist? Hierzu ist zu bemerken: Bei der einen Sorte von Maßsystemen besteht ein eindeutiger formelmäßiger Zusammenhang zwischen $\varepsilon$, $\mu$ und $c$ [z. B. Gleichung (7)]. Infolgedessen ist die Dimension von $\mu$ gegeben, wenn die von $\varepsilon$ festgelegt ist, und umgekehrt, da $c$ dimensionsmäßig festliegt; die Anzahl der Grundeinheiten

[1]) J. Fischer, Phys. ZS. **36**, 914, 1935. — [2]) F. Emde, ZS. f. d. phys. u. chem. Unterr. **48**, 145, 1935.

bleibt also *vier*. Bei der anderen Sorte von Maßsystemen wird sowohl über $\varepsilon$ wie über $\mu$ dimensionsmäßig willkürlich verfügt. Dann tritt die Lichtgeschwindigkeit explizit in den Gleichungen auf, es scheint also die Zahl der vorkommenden Größen um Eins erhöht zu sein. Jedoch ist die neuauftretende Größe dimensionsmäßig durch die Gleichungen bestimmt, es tritt also wiederum keine neue fünfte Dimension hinzu. Man hätte ebenso gut, wie man über $\varepsilon$ und $\mu$ verfügt, irgendeine andere Größe dimensionsmäßig willkürlich festlegen können, indem man z. B. in $\mathfrak{G} = \varkappa \mathfrak{E}$ die Leitfähigkeit als reine Zahl oder sonstwie verlangt. Dann müßte in den Grundgleichungen an bestimmten Stellen, z. B. in der Relaxationszeit, notwendig eine neue Größe auftreten, die aber auch dimensionsmäßig durch die Gleichungen bestimmt ist (die eine Einheitenbeziehung darstellt). Die Tatsache, daß man $\varepsilon$ und $\mu$ besondere Aufmerksamkeit geschenkt und die Dimensionsformeln so geschrieben hat, daß $\varepsilon$ und $\mu$ dimensionsmäßig offengelassen werden, ist somit viel weniger logisch notwendig, als historisch begründet. Man kann dieser Schreibweise, die fünf Zeichen benutzt, daher auch keinen grundsätzlichen Vorrang einräumen.

Tabelle.

| | a | b |
|---|---|---|
| Elektrische Ladung | $[Q]$ | $[M^{1/2} \quad L^{3/2} \quad T^{-1} \quad \varepsilon^{1/2}]$ |
| „ Feldstärke | $\left[\frac{M L}{Q T^2}\right]$ | $[M^{1/2} \quad L^{-1/2} \quad T^{-1} \quad \varepsilon^{-1/2}]$ |
| „ Verschiebung | $\left[\frac{Q}{L}\right]$ | $[M^{1/2} \quad L^{-1/2} \quad T^{-1} \quad \varepsilon^{1/2}]$ |
| Diel. Konstante | $\left[\frac{Q^2 T^2}{M L^3}\right]$ | $[\varepsilon]$ |
| Strom $\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}$ | $\left[\frac{Q}{T}\right]$ | $[M^{1/2} \quad L^{3/2} \quad T^{-2} \quad \varepsilon^{1/2}]$ |
| Magnetische Feldstärke | $\left[\frac{Q}{T L}\right]$ | $[M^{1/2} \quad L^{-1/2} \quad T^{-1} \quad \mu^{-1/2}]$ |
| „ Induktion | $\left[\frac{M}{Q T}\right]$ | $[M^{1/2} \quad L^{-1/2} \quad T^{-1} \quad \mu^{1/2}]$ |
| Permeabilität | $\left[\frac{M L}{Q}\right]$ | $[\mu]$ |

*5. Die absoluten Maßsysteme und das praktische Miesche System.*

Damit sind wir in den Stand gesetzt, die einzelnen Maßsysteme zu kennzeichnen. Da sie in ihren Einzelheiten bekannt sind, legen wir das hauptsächliche Gewicht darauf, ihre Eigenschaften, Unterschiede und gemeinsamen Züge festzustellen.

*A. Kennzeichen der absoluten Maßsysteme.* a) Alle absoluten Maßsysteme (M.) benutzen als Energieeinheit die absolute mechanische Energieeinheit von der Dimension $[ML^2T^{-2}]$[1]).

b) Die einzelnen absoluten M. entstehen durch bestimmte, willkürliche Festsetzungen über zwei der drei Konstanten $\varepsilon_0$, $\mu_0$, $\gamma$ [Gleichung (4)–(6)]. Damit wird *eine* willkürliche Einheitenbeziehung geschaffen[2]). Das hat zur Folge, daß die Anzahl der voneinander unabhängigen Grundeinheiten von vier auf drei zurückgeht, deren Dimension nach a) Länge, Zeit und Masse sind.

Die nichtrationalen M. haben den Faktor $4\pi$ im Nenner der Feldenergiedichten, dafür fehlt er im Nenner der (Coulombschen) Punktkraftgesetze. Dies war die ursprüngliche Absicht der nichtrationalen M.: Sie gingen von einer möglichst einfachen Form des elektrischen oder des magnetischen Punktkraftgesetzes aus.

Die rationalen M. haben den Kugelflächenfaktor nur an dem ihm zukommenden Platz, nämlich im Nenner der Punktkraftgesetze (vgl. dazu Abschn. 3b).

Schreibt man daher die wichtigsten Grundgleichungen in der Form

$$\left.\begin{gathered}\mathfrak{D} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \mathfrak{E}, \quad w_e = \tfrac{1}{2}\mathfrak{E}\mathfrak{D}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{D} = \varrho_e, \quad \mathfrak{G} = \varkappa(\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^e), \\ \mathfrak{B}' = \mathfrak{B} - \mathfrak{M} = \mu_r \cdot \mu_0 \mathfrak{H}, \quad w_m = \tfrac{1}{2}\mathfrak{H}\mathfrak{B}'; \\ K_e = k \cdot \frac{e_1 e_2}{\varepsilon_r r^2}, \quad k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}; \quad K_m = h \cdot \frac{m_1 m_2}{\mu_r r^2}, \quad h = \frac{1}{4\pi\mu_0}; \\ \gamma \cdot \operatorname{rot}\mathfrak{H} = \mathfrak{G} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}; \quad \gamma \cdot \operatorname{rot}\mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}; \quad \gamma[\mathfrak{E}\mathfrak{H}] = \mathfrak{S}; \quad \gamma = c\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0},\end{gathered}\right\} \tag{8}$$

so bildet diese Form zusammen mit der Tabelle 1 einen Schlüssel für die bisher gebräuchlichen M.; die *systemerzeugenden Festsetzungen* sind jeweils hervorgehoben, über $\delta$ und $\beta$ siehe Abschn. 3a. Das elektrostatische M. hat Maxwell benutzt; aus dem elektromagnetischen hat sich das ursprüngliche technische entwickelt; das symmetrische, das den Namen von Gauß trägt, ist in physikalischen Darstellungen sehr verbreitet; das Lorentzsche hat z. B. die Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften; die Heavisidesche Form pflegt man unter Beibehaltung der Formelzeichen $\varepsilon_0$, $\mu_0$ zu schreiben.

---

[1]) Da doch die zwei Dimensionen der Länge und der Zeit von vornherein selbstverständlich sind, könnte man annehmen, daß diese Aussage a) gleichbedeutend ist mit: Als dritte Dimension wird die Masse hinzugenommen. Das folgende wird jedoch zeigen, daß gerade die Betrachtung der Energieeinheit die grundsätzlichen Unterschiede viel deutlicher macht. — [2]) Denn $\gamma$ ist eine Abkürzung. — Wird z. B. $\varepsilon_0$ als unbenannte Zahl festgesetzt, so haben $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ die gleiche Einheit. Bei gleichgebliebener Anzahl der Grundgleichungen ist damit die Zahl der unabhängigen Größen um Eins verringert.

*B. Kennzeichen des praktischen Mieschen Maßsystems*[1]). Nicht die universellen Konstanten werden willkürlich festgesetzt, sondern die Einheiten für vier voneinander unabhängige Grundgrößen werden vereinbart. Von diesen sind zwei voneinander unabhängige elektromagnetische Grundeinheiten. Diese sind *gegenwärtig*, aber nicht grundsätzlich notwendig, die teils international vereinbarten, teils durch Gesetz festgelegten Einheiten

| Maßsystemtafel | $\varepsilon_0$ | $\mu_0$ | $\gamma$ | $k$ | $h$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *Absolute Maßsysteme* (absolute mechanische Energieeinheit, willkürliche Einheitengleichung ergibt drei Dimensionen: Länge, Zeit, Masse). | | | | | |
| *Nichtrationale Maßsysteme* | | | | | |
| elektrostatisch (Maxwell) . . . . . | $1/4\pi$ | $1/4\pi c^2$ | $\mathbf{1/4\pi}$ | $\mathbf{1}$ | $c^2$ |
| elektromagnetisch (urspr. techn.) . . | $\mathbf{1/4\pi c^2}$ | $1/4\pi$ | $\mathbf{1/4\pi}$ | $c^2$ | $\mathbf{1}$ |
| symmetrisch (Gauß) . . . . . | $1/4\pi$ | $1/4\pi$ | $c/4\pi$ | $\mathbf{1}$ | $\mathbf{1}$ |
| *Rationale Maßsysteme* | | | | | |
| symmetrisch (Lorentz) . . . . . | $\mathbf{1}$ | $\mathbf{1}$ | $c$ | $1/4\pi$ | $1/4\pi$ |
| Heavisidesche rationale . . . . . | | | 1 | | |
| elektrostatisch . . . . . | $\mathbf{1}$ | $1/c^2$ | $\mathbf{1}$ | $1/4\pi$ | $c^2/4\pi$ |
| elektromagnetisch . . . . . | $1/c^2$ | $\mathbf{1}$ | $\mathbf{1}$ | $c^2/4\pi$ | $1/4\pi$ |
| symmetrisiert . . . . . | $\mathbf{1/c}$ | $\mathbf{1/c}$ | 1 | $c/4\pi$ | $c/4\pi$ |
| *Praktisches Miesches Maßsystem* (vier vereinbarte Grundeinheiten, davon neben Länge und Zeit zwei unabhängige elektromagnetische: gegenwärtig Spannung und Ladung. Eigene Energieeinheit) | gemessen; $\varepsilon_0\mu_0 c^2 = 1$ | | 1 | $1/4\pi\varepsilon_0$ | $1/4\pi\mu_0$ |

für Ladung und Spannung. Daher ist die Energieeinheit keine mechanische, sondern eine elektromagnetische Größe (gleich Ladungseinheit mal Spannungseinheit), deren Äquivalent zu mechanischen und thermischen Energieeinheiten durch Messung bestimmt wird. Die Konstanten $\varepsilon_0$ und $\mu_0$ werden nach Zahl und Benennung durch die vier Grundeinheiten ausgedrückt und ihre Werte werden durch Messung erhalten. Das M. ist also durch die folgenden Angaben vollständig bestimmt:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a) } 1\ \text{Volt}\cdot 1\ \text{Amp}\cdot 1\ \text{sec} \equiv 1\ \text{Joule} = 1{,}00043\cdot 10^7\ \text{erg} = 0{,}23899\ \text{cal},\\ &\text{b) } \varepsilon_0 = 0{,}8859\cdot 10^{13}\ \frac{\text{Amp}\cdot\text{sec}}{\text{Volt}\cdot\text{cm}},\\ &\text{c) } \mu_0 = 1{,}25598\cdot 10^{-8}\ \frac{\text{Volt}\cdot\text{sec}}{\text{Amp}\cdot\text{cm}}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Grundsätzlich wichtig ist: Neben cm und sec sind Amp und Volt vereinbarte Einheiten, nicht dekadische Vielfache absoluter Einheiten. Es hat sich

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 362; ferner G. Mie, Handbuch, a. a. O.

nämlich aus dem absoluten, nichtrationalen elektromagnetischen M. das „ursprüngliche technische" M. dadurch entwickelt, daß man für besondere Zehnerpotenzen der absoluten Einheiten, die für praktische Zwecke entweder viel zu groß oder viel zu klein waren, besondere Namen erfunden hat, nämlich hauptsächlich

$$\left.\begin{aligned} 10^{8}\ \text{cm/sec}\ \sqrt{\text{dyn}} &= 1\ \text{Volt abs.},\\ 10^{-1}\ \sqrt{\text{dyn}} &= 1\ \text{Amp abs.} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Durch Messung hat man dann festgelegt, wie genau diese *absoluten* Spannungs- und Stromeinheiten durch die vereinbarten, *„empirischen"* Einheiten verkörpert werden. Für die Verhältnisse

$$\text{daher}\quad \left.\begin{aligned} 1\ \text{Amp} &= q\ \text{Amp abs.}; \qquad 1\ \text{Ohm} = p\ \text{Ohm abs.},\\ 1\ \text{Volt} &= pq\ \text{Volt abs.}; \qquad 1\ \text{Joule} = pq^{2}\cdot 10^{7}\ \text{erg} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

sind die gegenwärtig wahrscheinlichsten Werte[1])

$$\text{daher}\quad \left.\begin{aligned} q &= 1 - 0{,}00004, \qquad p = 1{,}00051,\\ pq &= 1{,}00047, \qquad pq^{2} = 1{,}00043. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Da das Miesche System auf den vereinbarten Einheiten und nicht auf den absoluten gegründet ist, sind $\varepsilon_0$ und $\mu_0$ grundsätzlich nicht etwa nur Maskierungen für Konglomerate aus $4\pi$, Zehnerpotenzen und Lichtgeschwindigkeit, z. B. bedeuten in der statt Gleichung (9b) und (9c) gelegentlich zu findenden Angabe

$$\varepsilon_0 = \frac{10^{9}}{4\pi c^{2}}\ \frac{\text{Amp}\cdot\text{sec}}{\text{Volt}\cdot\text{cm}}, \qquad \mu_0 = 4\pi\cdot 10^{-9}\ \frac{\text{Volt}\cdot\text{sec}}{\text{Amp}\cdot\text{cm}} \tag{13}$$

Amp und Volt nicht die vereinbarten praktischen, unabhängigen Grundeinheiten, sondern die in Gleichung (10) definierten abgeleiteten absoluten Einheiten, ihr Verhältnis ist $\frac{1\ \text{Amp abs.}}{1\ \text{Volt abs}} = 10^{-9}\ \text{sec/cm}$, daher bedeutet auch in Gleichung (13) $c$ nicht eine benannte Zahl, sondern den Zahlenwert der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum in cm/sec, und Gleichung (13) enthält nur scheinbar vier Einheiten, gehört also nicht zum Mieschen System.

Es läßt sich also zusammenfassen: Beide Arten von Maßsystemen brauchen Einheiten für Länge und Zeit und den Wert der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum, dazu kommen bei den absoluten M. zwei Einheitenbeziehungen: mechanische Energieeinheit = elektromagnetische Energieeinheit und Festlegung von zwei der drei Größen $\varepsilon_0$, $\mu_0$ und $\gamma$. Dagegen

[1]) F. Henning u. W. Jaeger im Handbuch der Physik, herausgeg. von Geiger und Scheel, Berlin 1926, II. Bd.: Allgemeine physikalische Konstanten. S. 487.

kommen beim Mieschen System hinzu: Zwei vereinbarte unabhängige elektromagnetische Einheiten, Wert eines der beiden Koeffizienten $\varepsilon_0$ oder $\mu_0$ und das Äquivalent der elektromagnetischen Energieeinheit.

Der grundsätzliche Unterschied beider Arten von Maßsystemen liegt also in der Auffassung davon, was zur Einheitenbestimmung festzusetzen ist: Bei den absoluten M. folgen die Einheiten daraus, daß für gewisse Konstanten Zahlenwerte vorgeschrieben werden, bei den praktischen M. sind gewisse Einheiten vereinbart (dies können auch andere sein als die gegenwärtig gebrauchten), und die Werte der Konstanten werden in diesen gemessen[1]).

Schließlich muß noch gefragt werden, ob nicht etwa ein Maßsystem vor einem anderen dadurch bevorzugt ist, daß zu seiner experimentellen Festlegung besonders einfache oder besonders wenige Feinmeßversuche notwendig wären. Das Miesche System verlangt die Ausführung von drei Messungen: Bestimmung einer Kapazität, einer Induktivität und einer Kraft im elektrischen oder magnetischen Felde; daraus folgen unmittelbar $\varepsilon_0$, $\mu_0$ und das Äquivalent zwischen mechanischer und magnetischer Energie. Sollen die absoluten Systeme nicht nur zum Rechnen, sondern zur Festlegung bestimmter, z. B. verkörperter Einheiten dienen, so verlangen sie genau ebenso die experimentelle Ausführung dreier Messungen: man wird z. B. die genannten Messungen wählen und ihr Ergebnis mit Gleichung (13) und (10) umrechnen, um auf absolute Einheiten zu kommen. Die absoluten Systeme sind also in dieser Hinsicht grundsätzlich keineswegs bevorzugt[2]).

*6. Rechnen mit Maßsystemsgleichungen (einheitenbezogenen Gleichungen) und mit maßunabhängigen (einheitenfreien, „unbedingten") Gleichungen.*

Die Entwicklung der Maßsysteme zeigt, auf welche und auf wie verschiedene Arten für die physikalischen Größen Einheiten bestimmt worden sind. Nun kommt natürlich eine solche Einheitenbestimmung nicht nur in dem gezeigten Umfang in der Form der Gleichungen zum Ausdruck, sondern auch beim Zahlenrechnen. Ist ein Maßsystem ein Satz zueinander passender (aufeinander abgestimmter, aus gewissen Grundannahmen abgeleiteter) Einheiten, so ist es selbstverständlich, daß beim Zahlenrechnen, sofern man sich der zu dem gewählten Einheitensatz gehörenden Gleichungen form bedient, lediglich die Zahlenwerte der Größen, nicht ihre Einheiten

[1]) Auf Fragen der Feinmeßkunst und mit ihnen im Zusammenhang stehender Erwägungen, ob gewisse Zahlenwerte gewisser vereinbarter Einheiten anders festgesetzt werden sollten, können wir bei der absichtlich geübten Beschränkung auf den gegenwärtigen Tatbestand nicht eingehen. — [2]) G. Mie, Handbuch, a. a. O., S. 429.

in den Gleichungen angeschrieben zu werden brauchen, denn die Einheiten sind ja zum voraus bestimmt und passen zueinander und zu der zugehörigen Form der Gleichungen. Neben diesen Vorteil tritt aber die ungeheure Mannigfaltigkeit der erfundenen und erdenkbaren Einheiten für jede physikalische Größe. Die erwünschte Möglichkeit, außerhalb jedes Maßsystems mit ganz beliebig systemlos gewählten Einheiten zu rechnen, besteht in dem einfachen Mittel, in der Gleichung jedes Formelzeichen als benannte Zahl aufzufassen und als solche als Zahl mal Einheit anzuschreiben. Auf die damit verbundenen Vorteile hat nachdrücklich Wallot[1]) hingewiesen. Bei Einsetzen von $k-1$ benannten Zahlen in eine zwischen $k$ Größen bestehende Gleichung ergibt sich natürlich die $k$-te nach Zahlenwert *und* Einheit; kennt man die Umrechnungsfaktoren, welche die *sich ergebende* Einheit in die *gewünschte* umformen, so kann man auf diese Weise nie zu einem falschen Ergebnis kommen[2]). Diese bewußte Loslösung der Frage der Einheitenbestimmung von der Frage der Form (Schreibweise) der Gleichungen wird häufig in dem Satz ausgesprochen, daß die so als maßunabhängig aufgefaßten Gleichungen *unempfindlich* (invariant) sind gegen Einheitenwechsel. In der Tat muß immer wieder die Forderung erhoben werden, daß auch theoretische Darlegungen dem Umstand Rechnung tragen sollten, daß die Naturgesetze unabhängig von unserer Einheitenbestimmung verlaufen und daher auch unabhängig von dieser ausgedrückt werden können und sollen. Andererseits kann von einer eindeutigen und infolgedessen unbedingt kenntlichen *Form* der Gleichungen als maßunabhängigen Gleichungen nicht gesprochen werden; man sieht leicht, daß *verschiedene* Formen eines Gleichungensatzes gleichen Inhalts maßunabhängig aufgefaßt werden können. In der Elektrotechnik hat sich Wallots Vorschlag, vorzugsweise die Heavisidesche Form der elektromagnetischen Gleichungen, die auch zum praktischen (Mieschen) Maßsystem paßt, maßunabhängig aufzufassen, weitgehend eingebürgert. Um so mehr muß auf die gelegentlich vergessene Tatsache hingewiesen werden, daß es lediglich eine Auffassung von Gleichungen als maßunabhängigen Gleichungen gibt, nicht aber eine eindeutige Form (Schreibweise) als solche, vielmehr ist diese etwas relatives. Nach Wallot[1]) werden solche Gleichungen häufig als „Größengleichungen" bezeichnet und als solche den „Zahlenwertgleichungen" gegenübergestellt. Infolge des erwähnten Umstandes bezüglich der Erkennbarkeit, und weil ja auch in jeder auf ein gewähltes Maßsystem bezogenen Gleichung die Formelzeichen als Größen vom Bau: Zahl mal Einheit betrachtet werden

[1]) J. Wallot, Elektrot. ZS. **43**, 1329, 1922. — [2]) Unter Beobachtung gewisser Gesichtspunkte.

können, bevorzugen wir an Stelle des Ausdrucks „Größengleichungen" die in der Überschrift angegebene Bezeichnung. Über weitere, hierher gehörige Fragen und Begriffsbestimmungen ist an anderer Stelle ausführlich die Rede[1]).

### *7. Zusammenfassung.*

Aus dem in 2. behandelten Verhältnis der Begriffe Einheit und Dimension zueinander läßt sich folgern, daß die Anzahl der Dimensionen mit der Anzahl der gebrauchten Grundeinheiten übereinstimmt, nicht aber verschieden von dieser ist. — 4. zeigt, wie man sich die Schreibweise der gebräuchlichen Maßsysteme besonders hinsichtlich der Bedeutung und Stellung gewisser Koeffizienten entstanden denken kann, und gibt ihre dimensionsmäßigen Beziehungen zueinander. (Die Stellung des Zahlenfaktors $4\pi$ ist zuvor in 3. behandelt.) Wichtig ist, daß in den elektromagnetischen Gleichungen *vier* Größen mehr auftreten als Gleichungen vorhanden sind, somit voneinander nicht abhängen, und daß daher vier unabhängige Grundeinheiten (Dimensionen) gegeben werden können. Es wird gezeigt, daß diese Anzahl dadurch *nicht* erhöht wird, daß infolge bestimmter Festsetzungen gewisse Koeffizienten oder auch gewisse physikalische Größen (Lichtgeschwindigkeit) in den Grundgleichungen explizit auftreten. Andronescus Aussage, daß die Mindestzahl der willkürlichen Einheiten fünf ist, erklärt sich dahin, daß für die von ihm allein in Betracht gezogenen absoluten Maßsysteme infolge der ihnen eigentümlichen Art der Einheitengewinnung neben den *drei* Grundeinheiten für Länge, Zeit und Maße systemerzeugend ist die Festlegung von *zwei* der drei Größen $\varepsilon_0, \mu_0, \gamma$. Durch diese Verfügung wird aber, da $\gamma \equiv c\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$ und $c$ die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume ist, immer nur die Zahl der unabhängigen Grundeinheiten (Dimensionen) von vier auf drei gebracht. Es enthält aber auch das praktische System, das sich hinsichtlich der Einheitenbestimmung grundlegend von den absoluten Systemen unterscheidet, keinen grundsätzlichen Fehler, da es lediglich von der Grundtatsache ausgeht, daß vier Grundeinheiten voneinander unabhängig sind. — Diese Ergebnisse folgen aus der in 5. gezeigten Entstehung der einzelnen Maßsysteme und der Gegenüberstellung der absoluten Systeme mit dem praktischen. Schließlich wird in 6. auf das Verfahren und dessen Eigenschaften hingewiesen, mit dem von Maßsystemen unabhängig gerechnet werden kann.

*Karlsruhe*, Lehrstuhl für theoretische Elektrotechnik und Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule. Februar 1936.

[1]) J. Fischer, wie Anm. 2, S. 362.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

# Über $A\,^1\Pi \rightarrow X\,^1\Sigma$- (IV. Pos.) Kohlenoxydbanden. II.

Von **L. Gerö**, zur Zeit in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1936.)

Die Rotationsanalyse der IV. pos. Kohlenoxydbanden wird vervollständigt. Meßdaten über die Banden (9, 18), (11, 20), (12, 22) und (13, 24), ferner ein Nullinienschema von 84 Banden und die daraus berechneten Vibrationsterme des $X\,^1\Sigma$- und $A\,^1\Pi$-Zustandes, werden angegeben. Die Höhe der Prädissoziationsstelle des $A\,^1\Pi$-Zustandes wird mit $77497 \pm 44\,\mathrm{cm^{-1}}$ über dem $X\,^1\Sigma$-Grundzustand bestimmt; eine andere Prädissoziation wird bei $81880\,\mathrm{cm^{-1}}$ vermutet. Die Dissoziationsenergie des CO-Moleküls ergibt sich zu $55820\,\mathrm{cm^{-1}}$ bzw. 6,89 Volt.

Der erste Teil dieser Arbeit[1]) enthält Meßdaten von einer Reihe IV. pos. Kohlenoxydbanden, die zu dem $A\,^1\Pi$-Anfangsterm mit $v = 4$ bis $v = 10$ gehören. Seither sind weitere Banden dieses Systems ausgemessen und analysiert worden, die den Anfangszuständen von $v = 1$ bis $v = 13$ entsprechen. Diese Meßdaten zusammen mit den in Teil I dieser Arbeit erhaltenen und mit den von Read[2]) ausgemessenen Banden ermöglichen eine Bestimmung der Schwingungsterme des $X\,^1\Sigma$- bzw. $A\,^1\Pi$-Zustandes, die die Genauigkeit der bisherigen übertrifft. Tabelle 1 enthält die Nullstellen von 84 Banden, berechnet aus den Meßdaten der Kanten, mit der bekannten Korrektion von $(B' + B'')^2/4\,(B' - B'')$. Die fettgedruckten 40 Zahlen sind aus eigenen Meßergebnissen, die übrigen 44 aus Meßdaten von Read berechnet worden. Tabelle 2 enthält die aus Tabelle 1 berechneten Schwingungsquanten $\omega$, deren erste Differenzen $\Delta\omega$ und die durch sukzessive Addition erhaltenen Vibrationstermwerte $G(v)$. Die in Klammern stehenden Zahlen sind durch Extrapolation berechnet, da die Meßdaten für deren exakte Bestimmung nicht ausreichen. $\nu\,(0{,}0)$ wurde aus verschiedenen Banden berechnet und als Mittelwert $64743{,}6\,\mathrm{cm^{-1}}$ gefunden.

Unter den von Estey[3]) angegebenen Bandenköpfen — die ungefähr dieselben sind, deren Rotationsanalyse von uns durchgeführt wurde — sind auch Banden enthalten, die den Übergängen $14 \rightarrow 23$, $15 \rightarrow 25$ und $16 \rightarrow 25$ angehören, also zu $v' > 13$, während wir nur Banden mit $v' \leqq 13$ gefunden

Tabelle 1. Die Daten, an deren Stelle ein Stern steht, wurden hier nicht aufgenommen, weil sie auch anderen Übergängen zugeordnet werden können.

[1]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **99**, 52, 1936. — [2]) D. N. Read, Phys. Rev. **46**, 571, 1934. — [3]) R. S. Estey, ebenda. **35**, 309, 1930.

Tabelle 1. Die Daten, an deren Stelle ein Stern steht, wurden hier nicht aufgenommen, weil sie auch anderen Übergängen zugeordnet werden können.

| $v'$ \ $v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | 62 601,8 | 60 484,7 | 58 393,2 | 56 329,4 | 54 291,8 | | | | | | | |
| 1 | 66 231,3 | * | | 59 881,6 | 57 818,3 | 55 780,6 | 53 768,5 | 51 782,4 | **49 823,4** | | | | |
| 2 | 67 674,8 | 65 533,1 | 63 416,1 | 61 325,2 | | 57 224,2 | 55 212,9 | 53 227,7 | 51 268,2 | **49 334,5** | **47 427,3** | | |
| 3 | 69 087,8 | 66 944,3 | 64 828,1 | | 60 674,5 | 58 636,3 | | 54 640,3 | 52 680,6 | **50 747,2** | **48 839,7** | **46 959,2** | **45 101,9** |
| 4 | * | * | | | 62 055,3 | | | | | 52 125,2 | **50 218,2** | **48 335,4** | **46 480,7** |
| 5 | 71 807,2 | 69 666,1 | | 64 117,1 | | 61 356,6 | | 57 360,0 | 55 400,9 | | 51 560,0 | **49 678,2** | **47 821,9** |
| 6 | | 70 973,2 | 68 855,9 | | | | | 58 667,1 | | 54 774,5 | | | 49 130,0 |
| 7 | | 72 248,3 | 70 131,1 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | 71 370,8 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | 72 576,9 | | | | | | | | | | |
| 10 | | | 73 750,0 | | | | | | | | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | | |

| $v'$ \ $v''$ | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | **44 649,9** | | | | | | | | | | | | |
| 5 | **45 992,8** | **44 187,4** | **42 408,2** | **40 655,3** | | | | | | | | | |
| 6 | **47 300,3** | **45 496,1** | **43 716,6** | | | | | | | | | | |
| 7 | | **46 770,2** | **44 990,5** | **43 238,1** | **41 509,0** | | | | | | | | |
| 8 | | | | **44 476,5** | **42 748,6** | **41 045,5** | **39 367,7** | | | | | | |
| 9 | | | | | **43 953,9** | **42 251,3** | **40 574,0** | **38 920,2** | | | | | |
| 10 | | | | | | | **41 744,6** | **40 092,2** | **38 464,0** | | | | |
| 11 | | | | | | | | **41 229,0** | | **37 998,5** | | | |
| 12 | | | | | | | | | | **39 101,9** | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | **37 040,1** | |

haben. Schon die ungewöhnlich große Abweichung dieser Köpfe von Reads Kantenformel (+ 13,2, + 14,8 und + 21,7 $cm^{-1}$) macht es wahrscheinlich, daß die Erscheinung dieser Banden nur von zufälligen Linienakkumulationen vorgetäuscht wurde. Tatsächlich sind auf unseren sämtlichen Aufnahmen die Stellen, an denen diese Banden liegen sollen, stark überlagert. An der von Estey angegebenen Stelle der (14, 23)-Bande (39642,7 $cm^{-1}$) liegt das äußerst linienreiche und mehrfach gestörte Kopfgebiet der sogenannten Kaplan-Bande bei 2518 Å (2 → 0-Bande des III. pos. CO-Systems). Die Bande (15, 25) soll an einer Stelle liegen (37561,7 $cm^{-1}$), wo eine Störung in der 5 $B$-Bande bei 2673 Å (1 → 0-Bande des III. pos. CO-Systems) eine nach Rot abschattierte Kante vortäuscht (nach unseren Messungen bei 37562,1 $cm^{-1}$). Die vermutete Kante (16, 25) bei 38531,5 $cm^{-1}$ liegt im Kopfgebiete einer 3 $A$-Bande, deren Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Auch andere Kanten, die zu den Anfangstermen $v' > 13$ gehören, konnten auf unseren Aufnahmen nicht gefunden werden, obzwar diese an Stellen liegen sollten, wo sie nur schwach oder gar nicht von anderen Banden überlagert wären. So läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß der letzte vorhandene Vibrationsterm des $A\,^1\Pi$-Zustandes der mit $v = 13$ ist.

Tabelle 2a. $X\,^1\Sigma$.

| $v$ | $\omega$ | $\Delta\omega$ | $\Sigma\omega = G(v)$ |
|---|---|---|---|
| 0 | | | 0,0 |
| | 2142,1 | | |
| 1 | | 25,1 | 2 142,1 |
| | 2117,0 | | |
| 2 | | 25,8 | 4 259,1 |
| | 2091,2 | | |
| 3 | | 27,6 | 6 350,3 |
| | 2063,6 | | |
| 4 | | 25,8 | 8 413,9 |
| | 2037,8 | | |
| 5 | | 26,1 | 10 451,7 |
| | 2011,7 | | |
| 6 | | 26,0 | 12 463,4 |
| | 1985,7 | | |
| 7 | | 26,4 | 14 449,1 |
| | 1959,3 | | |
| 8 | | 25,7 | 16 408,4 |
| | 1933,3 | | |
| 9 | | 26,4 | 18 342,0 |
| | 1907,2 | | |
| 10 | | 25,5 | 20 249,2 |
| | 1881,7 | | |
| 11 | | 25,6 | 22 130,9 |
| | 1856,1 | | |
| 12 | | 26,2 | 23 987,0 |
| | 1829,9 | | |
| 13 | | 25,1 | 25 816,9 |
| | 1804,8 | | |
| 14 | | 25,3 | 27 621,7 |
| | 1779,5 | | |
| 15 | | 26,8 | 29 401,2 |
| | 1752,7 | | |
| 16 | | 24,2 | 31 153,9 |
| | 1728,5 | | |
| 17 | | 25,4 | 32 882,4 |
| | 1703,1 | | |
| 18 | | 25,5 | 34 485,5 |
| | 1677,6 | | |
| 19 | | 24,5 | 36 263,1 |
| | 1653,1 | | |
| 20 | | 24,9 | 37 916,2 |
| | 1628,2 | | |
| 21 | | 25,9 | 39 544,4 |
| | 1602,3 | | |
| 22 | | (25,3) | 41 144,6 |
| | (1577,0) | | |
| 23 | | (25,5) | 42 721,6 |
| | (1551,5) | | |
| 24 | | | 44 273,1 |

Tabelle 2b. $A\,^1\Pi$.

| $v$ | $\omega$ | $\Delta\omega$ | $\Sigma\omega$ | $\nu(0,0) + (G)\,v$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | 0,0 | 64 743,6 |
| | 1488,7 | | | |
| 1 | | 44,5 | 1 488,7 | 66 232,3 |
| | 1444,2 | | | |
| 2 | | 31,9 | 2 932,9 | 67 676,5 |
| | 1412,3 | | | |
| 3 | | 33,8 | 4 345,2 | 69 088,8 |
| | 1378,5 | | | |
| 4 | | 36,3 | 5 723,7 | 70 467,3 |
| | 1342,2 | | | |
| 5 | | 34,4 | 7 065,9 | 71 809,5 |
| | 1307,8 | | | |
| 6 | | 33,2 | 8 373,7 | 73 117,3 |
| | 1274,6 | | | |
| 7 | | 35,4 | 9 648,3 | 74 391,9 |
| | 1239,2 | | | |
| 8 | | 33,1 | 10 887,5 | 75 631,1 |
| | 1206,1 | | | |
| 9 | | 34,2 | 12 093,6 | 76 837,2 |
| | 1171,9 | | | |
| 10 | | 35,1 | 13 265,5 | 78 009,1 |
| | 1136,8 | | | |
| 11 | | 35,5 | 14 402,3 | 79 145,9 |
| | 1101,3 | | | |
| 12 | | (34,6) | 15 503,6 | 80 247,2 |
| | (1066,7) | | | |
| 13 | | | 16 570,3 | 81 313,9 |

Von den neuen analysierten Banden werden in den Tabellen 2 bis 6 Meßdaten über die Banden (9, 18), (11, 20), (12, 22) und (13, 24) angegeben. An der Bande (9, 18) sind nämlich die Abschwächungserscheinungen am besten zu beobachten, während die anderen, die zu den $v' = 11$-, 12- und 13-Termen des $A\,^1\Pi$-Niveaus gehören, noch überhaupt nicht auf Rotationsstruktur untersucht wurden.

Folgende neue Störungen konnten festgelegt werden:

$v = 1$. Eine $^3\Sigma^-$-Störung bei $J = 44$.

$v = 3$. Eine $^3\Sigma^-$-Störung bei $J = 50$[1]).

$v = 11$. Eine $^3\Pi$-Störung bei $J = 16$ und eine $^1\Sigma^-$-Störung an derselben Stelle.

$v = 12$. Eine $^3\Sigma^+$-Störung bei $J = 24$.

$v = 13$. Die Analyse ist nur bis $J' = 15$ gelungen. Da nur eine einzige Bande mit diesem Anfangszustand vorhanden ist und diese auch stark überlagert erscheint, so wäre es sehr gefährlich, das Abbrechen der Bandenstruktur etwa als eine Prädissoziation zu deuten. Viel wahrscheinlicher fängt da eine Störung an, vielleicht vom Typ $^3\Pi$, weil ja alle drei Zweige an derselben Stelle gestört zu sein scheinen.

[1]) Es muß hier bemerkt werden, daß die Bande (3, 9), die von den untersuchten Banden am weitesten nach kurzen Wellenlängen liegt (bei ungefähr 1950 Å), von den Schumann-Rungeschen Sauerstoffabsorptionsbanden überlagert wird; wo nun Linien der beiden Bandensysteme zufällig zusammenfallen, dort wird die CO-Linie in der Luftschicht des Gitterraumes absorbiert und ihre Stelle in der Bande bleibt leer. Da aber die betreffende (2, 0) Schumann-Runge-Bande bereits von Curry u. Herzberg (Ann. d. Phys. **19**, 800, 1934) ausgemessen wurde, kann man anstatt der herausfallenden CO-Linien die absorbierenden $O_2$-Linien einsetzen, um so die fehlenden Daten zu erhalten; diese passen mit nicht sehr großem Fehler zwischen die vorliegenden Meßdaten.

Tabelle 3. 9 → 18.

| $J$ | $R(J)$ | $Q(J)$ | | $P(J)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 42 253,98 | | | |
| 1 | 256,34 | 42 251,02 | | |
| 2 | 258,39 | 250,39 | | 42 245,18 |
| 3 | 260,01 | 249,00 | | 240,70 |
| 4 | 261,16 | 247,43 | | 236,20 |
| 5 | 261,95 | 245,18 | | 230,89 |
| 6 | 261,95 | 242,54 | | 225,82 |
| 7 | 261,95 | 239,56 | | 219,95 |
| 8 | 261,16 | 236,20 | | 213,93 |
| 9 | 260,01 | 232,10 | | 207,07 |
| 10 | 258,39 | 227,79 | | 199,62 |
| 11 | 256,34 | 222,92 | | 192,48 |
| 12 | 253,98 | 218,01 | | 184,47 |
| 13 | 251,02 | 212,06 213,93 | $^1\Sigma^-$ | 175,96 |
| 14 | 247,43 | 206,04 | | 167,16 |
| 15 | 243,86 | 199,62 | | 157,84 |
| 16 | 239,56 | 192,48 | | 148,06 |
| 17 | 234,90 | 184,96 | | 137,92 |
| 18 | 229,71 | 177,22 | | 127,05 |
| 19 | 224,09 | 168,86 | | 116,11 |
| 20 | **218,01*** | 160,15 | | 104,61 |
| 21 | | 150,96 | | 092,63 |
| 22 | 204,95 | 141,26 | | **080,32*** |
| 23 | 197,48 | 131,01 | | 067,50 |
| 24 | 189,63 | 120,54 | | 054,24 |
| 25 | 181,55 | 109,60 | | 040,43 |
| 26 | 172,67 | 098,20 | | 026,29 |
| 27 | 163,46 | **086,25*** | | 011,71 |
| 28 | 153,96 | 073,96 | | **41 996,63*** |
| 29 | | 061,00 | | 981,10 |
| 30 | | 047,80 | | 965,49 |
| 31 | | 034,00 | | |

* Wellenzahlen der letzten, noch ungeschwächten Linien.

Da von diesen drei obersten Vibrationstermen nur je eine Bande ausgemessen werden konnte, ist selbstverständlich die Feststellung und Lokalisierung der Störungen bzw. der gestörten Linien nicht so sicher, wie an den anderen Zuständen, wo je drei bis vier Banden zur Verfügung stehen. Die Einordnung der Linien erfolgte eben deswegen mit größter Sorgfalt, so daß größere Irrtümer nicht sehr wahrscheinlich sind.

Nachdem alle vorhandenen Banden des IV. pos. Kohlesystems mit besonderer Rücksicht auf die verschiedenen Störungen durchforscht waren, wurde versucht, Prädissoziationsstellen im $A\,^1\Pi$-Zustand zu finden. Zwar glaubte Brons[1]) eine Prädissoziationsstelle bei 9.68 Volt schon gefunden zu haben, aber es stellte sich heraus (siehe Teil I), daß das nur eine gewöhn-

[1]) F. Brons, Physica **2**, 1108, 1935.

liche Kreuzung mit einem $^3\Sigma^-$-Zustand sei. Wie aber schon angegeben wurde[1]), konnte eine Prädissoziation bei 9,57 Volt von uns festgestellt werden.

Fig. 1 ist eine etwa zehnfache Vergrößerung der Bande (9, 18). Wie ohne Zweifel festzustellen ist, findet nach $P$ (22) eine plötzliche Intensitätsverringerung statt. Die Linie $P$ (23) ist zwar vorhanden und liegt genau

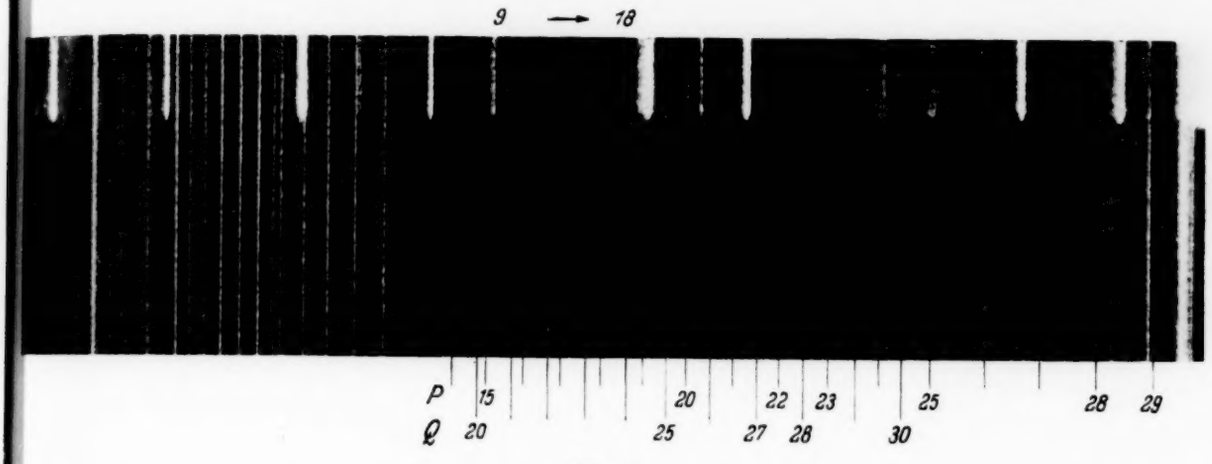



Fig. 1.

an der richtigen Stelle, aber ihre Intensität ist bedeutend niedriger. Von $P$ (25) an scheint die Intensität sich wieder zu steigern; es ist aber auch nicht ganz ausgeschlossen, daß nur zufällige Überlagerungen diesen Effekt vortäuschen. Eine weitere Abschwächung ist bei $Q$ (28) bzw. $P$ (29) vorhanden, die allerdings kleiner, aber doch noch gut zu erkennen ist.

Um nicht den Fehler zu begehen, irgendeine Störung als Prädissoziation zu deuten, muß man genau untersuchen, ob nicht an dieser Stelle eine Störung zu erwarten sei. Alle Störungen, die an dem $A\,^1\Pi$-Zustand gefunden worden sind, können insgesamt vier verschiedenen Typen zugeschrieben werden: nämlich je einem $^3\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Pi$ und $^1\Sigma^-$. In den Fig. 2a, b, c und d stellen nun die ausgezogenen Linien die Rotationsterme des $A\,^1\Pi$-Niveaus dar, die zu den Vibrationstermen von $v = 0$ bis $v = 13$ gehören, und zwar so weit, wie sie beobachtet wurden. Als Abszisse wurde $J\,(J+1)$ gewählt, damit die $BJ\,(J+1)$-Kurven als Gerade erscheinen sollen; Ordinate ist die Termhöhe in $cm^{-1}$, von dem $X\,^1\Sigma$, $v = 0$, $J = 0$-Grundzustand aus gerechnet. Alle gefundenen Störungsstellen, die zu je einem Typ gehören, können nun durch nahezu gerade, einander ähnliche und meistens fast parallele Linien verbunden werden (die strichpunktierten Linien in den Figuren). Eine einzige Ausnahme bildet die zuerst von Coster

[1]) R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **99**, 281, 1936.

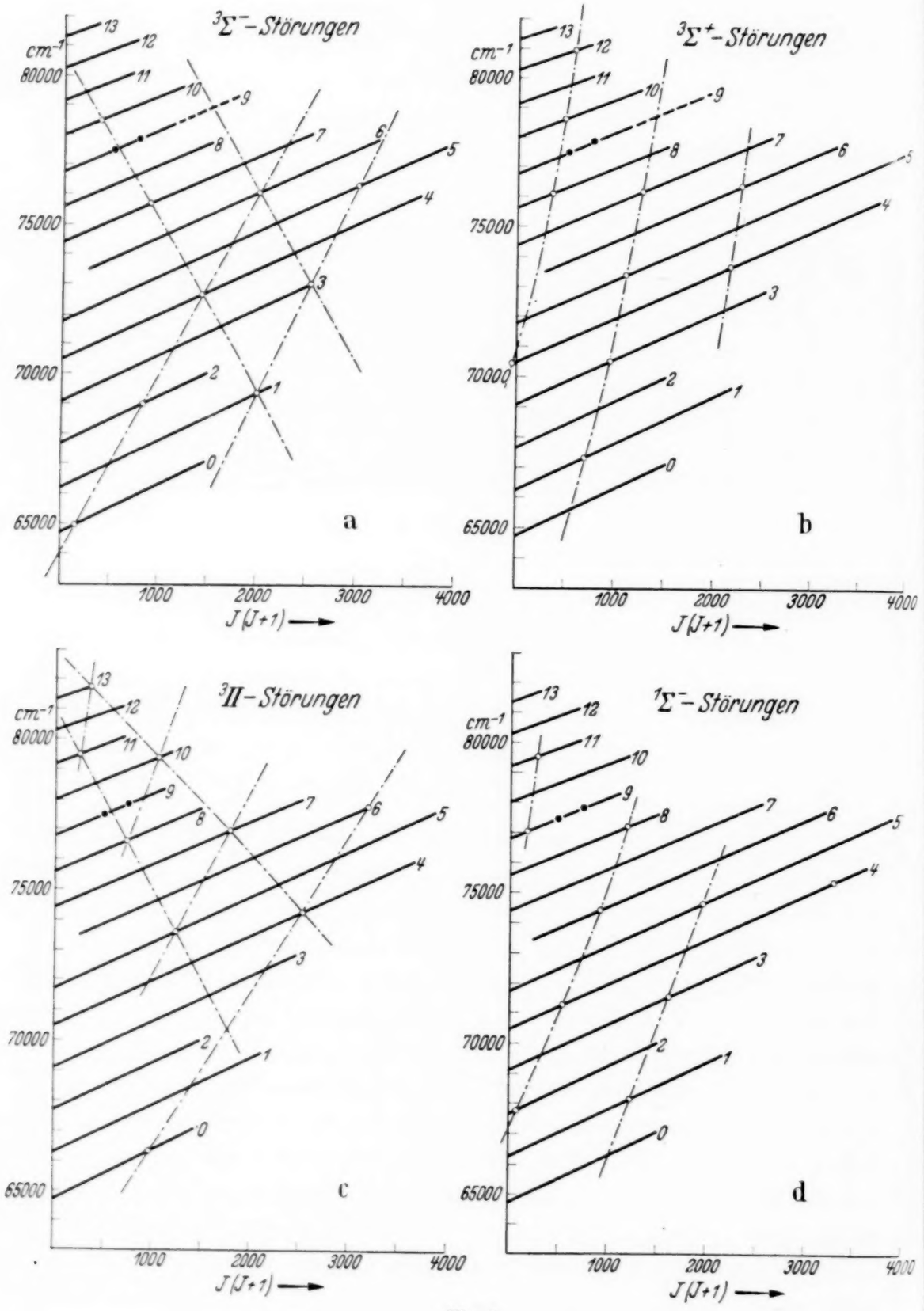

$^3\Sigma^-$-Störungen
$^3\Sigma^+$-Störungen
$^3\Pi$-Störungen
$^1\Sigma^-$-Störungen
cm$^{-1}$
80000
75000
70000
65000
1000
2000
3000
4000
J(J+1) ⟶
a
b
c
d

Fig. 2.

Tabelle 4. 11 ⟶ 20.

| $J$ | $R(J)$ | | $Q(J)$ | | $P(J)$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 41 231,81 | | | | | |
| 1 | 234,02 | | 41 229,20 | | | |
| 2 | 236,13 | | 227,92 | | 41 223,33 | |
| 3 | 236,81 | | 226,48 | | 218,73 | |
| 4 | 237,85 | | 224,74 | | 214,15 | |
| 5 | 238,16 | | 222,50 | | 208,73 | |
| 6 | 238,16 | | 219,85 | | 203,76 | |
| 7 | 237,85 | | 216,35 | | 197,63 | |
| 8 | 236,81 | | 212,85 | | 191,11 | |
| 9 | 235,11 | $^3\Pi$ | 208,73 | | 184,59 | |
| 10 | 234,02 | $^3\Pi$ | 203,76 | $^3\Pi$ | 177,12 | |
| 11 | 230,69 | | 199,63 | | 169,27 | $^3\Pi$ |
| 12 | 227,92 | | 193,40 | | 161,94 | |
| 13 | 224,74 | | 187,29 | | 152,61 | |
| 14 | 219,85 | | 180,61 | | 143,40 | |
| 15 | 215,55 | $^3\Pi$ | 173,20 | | 134,07 | |
| 16 | 212,85 | | 164,72 | $^3\Pi, ^1\Sigma^-$ | 123,54 | |
| 17 | 207,84 | | 159,93 | | 112,38 | $^3\Pi$ |
| 18 | 200,62 | | 150,86 | | 103,78 | |
| 19 | 194,79 | | 142,06 | | 090,23 | |
| 20 | 188,46 | | 132,19 | | 078,11 | |
| 21 | 181,69 | $^3\Pi$ | 123,54 | | 065,42 | |
| 22 | 176,15 | | 113,35 | $^3\Pi$ | | |
| 23 | 166,27 | | 103,78 | | | |
| 24 | 158,18 | | 091,38 | | | |
| 25 | 148,76 | | 079,52 | | | |
| 26 | | | 067,09 | | | |

und Brons[1]) angegebene $^1\Sigma^-$-Störung bei $J = 25$ in dem $v = 1$ Vibrationszustand. Da aber diese von der $^3\Sigma^+$-Störung überlagert wird, ist ihre Realität nicht ganz sichergestellt. Wie aus den Figuren hervorgeht, kann nun von diesen vier störenden Zuständen der $A\,^1\Pi$, $v = 9$-Term bei $J = 22$ bzw. 28 keineswegs beeinflußt werden, von $J = 13$ an, wo eine $^1\Sigma^-$-Störung gefunden wurde, bis ungefähr $J = 37$, wo eine $^3\Sigma^+$-Störung zu erwarten ist, überkreuzen diese Terme den untersuchten überhaupt nicht. (Über die Systematik der störenden Terme, Zuordnung zu bekannten CO- bzw. C + O-Termen usw. wird später berichtet werden.)

Diese Tatsache macht es äußerst unwahrscheinlich, daß es sich hier um eine Störung handeln kann. In der Tat sind alle Linien, die diesem Effekt unterliegen, an ihren normalen Plätzen geblieben. In der Fig. 3, die die $B' - B''$-Kurve der (9, 18)-Bande, auf die übliche Weise konstruiert, enthält, sind — außer der $^1\Sigma^-$-Störung bei $J = 13$ — gar keine Unregelmäßigkeiten zu entdecken, die die durchschnittlichen Meßfehler überschreiten möchten. Es kann sich also hier um Störungen in gewöhnlichem Sinne

[1]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934.

Tabelle 5. 12 → 22.

| $J$ | $R(J)$ | $Q(J)$ | | $P(J)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 39 103,19 | | | |
| 1 | 105,92 | 39 102,21 | | |
| 2 | 107,32 | 101,49 | | 39 096,93 |
| 3 | 109,00 | 100,03 | | 092,91 |
| 4 | 110,42 | 098,41 | | 087,79 |
| 5 | 111,51 | 096,00 | | 082,72 |
| 6 | 111,51 | 093,38 | | 078,27 |
| 7 | 111,51 | 090,05 | | 071,87 |
| 8 | 110,42 | 086,72 | | 065,70 |
| 9 | 109,00 | 082,72 | | 059,16 |
| 10 | 107,32 | 078,27 | | 051,94 |
| 11 | 104,97 | 073,40 | | 044,71 |
| 12 | 102,21 | 068,07 | | 036,35 |
| 13 | 098,87 | 062,18 | | 028,21 |
| 14 | 095,33 | 055,86 | | 019,18 |
| 15 | 091,21 | 049,20 | | 009,84 |
| 16 | 086,72 | 042,21 | | 000,31 |
| 17 | 081,51 | 034,56 | | 38 989,70 |
| 18 | 076,13 | 026,67 | | 979,27 |
| 19 | 070,41 | 017,83 | | 968,27 |
| 20 | 064,05 | 009,16 | | 956,21 |
| 21 | 057,02 | 38 996,72 | $^3\Sigma^+$ | 944,56 |
| 22 | | 992,01 | | |
| 23 | | 979,27 | | |
| 24 | | 968,27 | | |
| 25 | | 956,21 | | |
| 26 | | 943,56 | $^3\Sigma^+$ | |

Tabelle 6. 13 → 24.

| $J$ | $R(J)$ | $Q(J)$ | | $P(J)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 37 042,08 | | | |
| 1 | 043,93 | 37 039,95 | | |
| 2 | 045,19 | 038,99 | | 37 035,11 |
| 3 | 046,81 | 037,63 | | 031,50 |
| 4 | 048,00 | 036,18 | | 027,39 |
| 5 | 048,94 | 033,96 | | 022,11 |
| 6 | 049,38 | 031,50 | | 016,87 |
| 7 | 048,94 | 028,40 | | 011,23 |
| 8 | 048,00 | 025,00 | | 004,54 |
| 9 | 046,81 | 021,38 | | 36 998,43 |
| 10 | 045,19 | 016,87 | | 990,98 |
| 11 | 043,14 | 012,12 | | 983,76 |
| 12 | 040,82 | 006,99 | | 976,03 |
| 13 | 037,63 | 001,40 | | 968,24 |
| 14 | 033,96 | 36 995,54 | | 959,83 |
| 15 | | 989,28 | | 950,41 |
| 16 | | | $^3\Pi$? | 939,99 |

überhaupt nicht handeln, höchstens um etwaige „Intensitätsstörungen", wie sie in den II. pos. Stickstoffbanden von Coster, Brons und van der Ziel[1]) gefunden worden sind. Zwecks einer einwandfreien Deutung wurden auch die Banden mit $v' = 7$ und 8 untersucht, ob sie an den betreffenden Stellen, d. h. ungefähr in der gleichen Höhe des Anfangszustandes, auch diesen Effekt aufweisen. Es wurde tatsächlich festgestellt, daß auch in

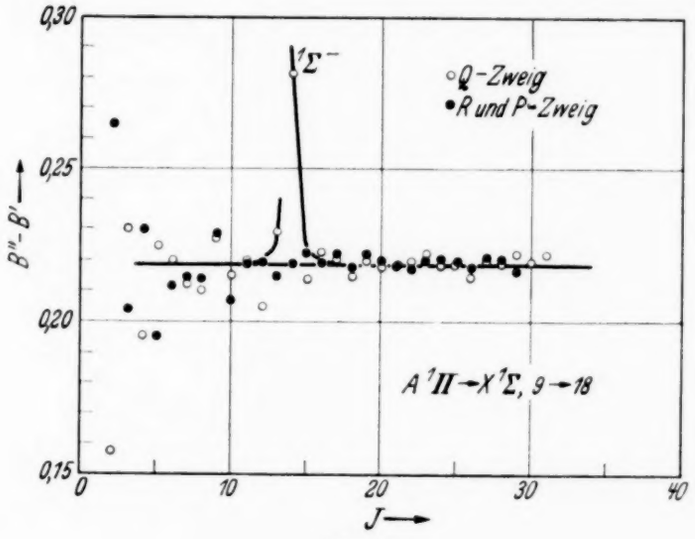



Fig. 3.

diesen Banden die Intensitätsschwächung stattfindet. So kann es sich also um keine Störung, sondern nur um eine wahre Prädissoziation handeln. Und zwar sind die beobachteten Abschwächungsstellen:

$v = 9$.

Band (9, 17): $P(22) > P(23)$; $R$-Zweig überlagert.
(9, 18): $P(22) \gg P(23)$.
$R(19) \gg R(22)$; $R(20)$ und $R(21)$ überlagert.
$Q(27) \gg Q(28)$, $P(28) > P(29)$.
(9, 19): $P(22) > P(23)$.
$R(19) \gg R(21)$; $R(20)$ überlagert.
(9, 20): $P(23)$ und $R$-Zweig überlagert.
$Q(27) \gg Q(28)$.

$v = 8$.

(8, 16): $R(35) \gg R(36)$.
(8, 17): $R(35) \gg R(37)$; $R(36)$ überlagert.

$v = 7$.

(7, 16): $R(46) \gg R(47)$.

[1]) D. Coster, F. Brons u. A. van der Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933.

Weitere Abschwächungsstellen konnten leider in den anderen Zweigen dieser Banden, sowie an anderen Banden, die zu denselben Anfangstermen gehören, nicht gefunden werden, einerseits wegen Überlagerungen verschiedener Zweige bzw. verschiedener Banden, andererseits, weil die Zweige nicht bis zu so hohen Rotationsquantenzahlen verfolgt werden konnten.

Es sollen vorläufig nur die Abschwächungsstellen betrachtet werden, wo die $R$- und $P$-Zweiglinien, nicht aber die $Q$-Zweiglinien beeinflußt werden,

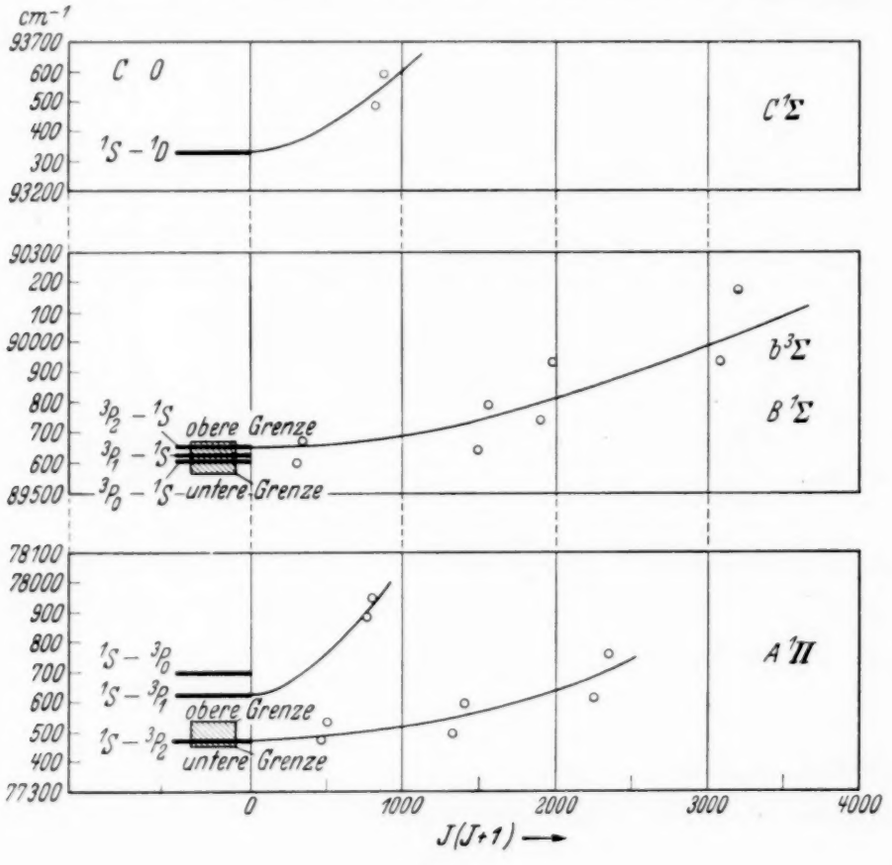



Fig. 4.

d. h. nur die $d$-Komponente der $\Lambda$-Verdoppelung des $A^1\Pi$-Niveaus dem Effekte unterliegt. Die letzten Terme, die noch die volle Intensität haben, sind die folgenden:

21. Rotationsniveau bei $v = 9$,
36. „ „ $v = 8$,
47. „ „ $v = 7$.

Wenn man nach Büttenbänder und Herzberg[1]) die Energie der letzten normalen und der ersten geschwächten Terme mit der Abszisse $J(J+1)$ aufzeichnet (Fig. 4), kann zwischen den so erhaltenen Punktpaaren eine glatt verlaufende Kurve gezogen werden.

[1]) C. Büttenbänder u. G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **21**, 577. 1934/1935.

In der Tabelle 7 sind die Daten der verschiedenen, in dem CO-Bandenspektrum gefundenen Prädissoziationsorten zusammengestellt. Diese Daten sind ausreichend, um an zwei Stellen auch eine untere Grenze für die Prädissoziation zu bestimmen: im $B^1\Sigma$- und $A^1\Pi$-Zustand.

Tabelle 7. Prädissoziationsstellen im CO-Bandenspektrum.

| Term | $v$ | $J$ | $J(J+1)$ | $BJ(J+1)$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^1\Sigma$ | 0 | 28 | 812 | 1573,3 | 93 495,8 |
| | | 29 | 870 | 1685,4 | 93 607,9 |
| $B^1\Sigma$ | 1 | 17 | 306 | 586,9 | 89 598,0 |
| | | 18 | 342 | 655,8 | 89 666,8 |
| | 0 | 37 | 1406 | 2726,2 | 89 655,2 |
| | | 38 | 1482 | 2872,3 | 89 801,3 |
| $b^3\Sigma$ | 1 | 42 | 1806 | 3831,3 | 89 768,3 |
| | | 43 | 1892 | 4009,5 | 89 946,5 |
| | 0 | 55 | 3080 | 6338,6 | 89 950,6 |
| | | 56 | 3192 | 6569,1 | 90 181,1 |
| $A^1\Pi$ | 9 | 27 | 756 | 1050,8 | 77 888,0 |
| | | 28 | 812 | 1128,7 | 77 965,9 |
| | 9 | 21 | 462 | 642,2 | 77 479,4 |
| | | 22 | 506 | 703,3 | 77 540,5 |
| | 8 | 36 | 1332 | 1878,1 | 77 509,2 |
| | | 37 | 1406 | 1982,5 | 77 613,6 |
| | 7 | 47 | 2256 | 3244,1 | 77 636,0 |
| | | 48 | 2352 | 3382,2 | 77 774,1 |

*a) Prädissoziation im $A^1\Pi$-Zustand.* Die Abbruchstelle der Rotationsterme des $v = 8$-Zustandes liegt um 51,5 $cm^{-1}$ höher als die des Zustandes $v = 9$, wenn man das Mittel aus den letzten normalen und den ersten geschwächten Termen in Betracht zieht. Dagegen ist die Differenz der Rotationsenergien allein 1528 $cm^{-1}$, also viel größer, was nach Herzberg[1]) darauf hinweist, daß der Molekülterm, von dem die Prädissoziation hervorgerufen wird, kein repulsiver Term ist, sondern seine Potentialkurve ein Minimum hat. Die untere Grenze der Prädissoziation erhält man nun, wenn man von dem letzten unbeeinflußten Rotationsterm des höchsten Vibrationsniveaus den maximalen Wert der möglichen kinetischen Energie subtrahiert. Dieser kann nach Herzberg (a.a.O.) berechnet werden: man erhält etwa 26,8 $cm^{-1}$ und die untere Grenze der Prädissoziation ist somit in 77452,6 $cm^{-1}$ bestimmt. Eine obere Grenze bildet der erste geschwächte Rotationsterm des $v = 9$-Vibrationszustandes in der Höhe von 77540,5 $cm^{-1}$. Als wahrschein-

[1]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **15**. 677. 1932.

lichsten Wert können wir nun den Mittelwert dieser beiden für die Höhe der Prädissoziation angeben, also $77497 \pm 44\ \mathrm{cm}^{-1}$.

*b) Prädissoziation im $B\,{}^1\Sigma$-Zustand.* Diese Prädissoziation wird ebenfalls von einem nicht repulsiven Term hervorgerufen, weil die Differenz der Abbruchstellen $96\ \mathrm{cm}^{-1}$, die der Rotationsenergien dagegen $2178\ \mathrm{cm}^{-1}$ beträgt. Die mögliche kinetische Energie ist $24{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$, die untere Grenze für die Prädissoziation $89573{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$, die obere $89666{,}8\ \mathrm{cm}^{-1}$. Im Mittel erhalten wir also $89620 \pm 47\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Die Entfernung der beiden Grenzen ist $12123 \pm 91\ \mathrm{cm}^{-1}$. Wenn man die Energiedifferenzen der getrennten Atomterme betrachtet, ist die einzige Differenz, die mit dieser übereinstimmt: $[\mathrm{C}\,(^3P) - \mathrm{O}\,(^1S)] - [\mathrm{C}\,(^1S) - \mathrm{O}\,(^3P)]$. Und zwar muß man von dem Sauerstofftriplett die Komponente $^3P_2$ nehmen, um einen möglichst genauen Wert zu erhalten; von dem viel engeren Kohlenstofftriplett kann — rein energetisch — eine beliebige Komponente genommen werden; wir wählen — aus Gründen, die unten besprochen werden sollen — auch hier die $^3P_2$-Komponente. Diese Differenz ist nun:

$$[\mathrm{C}\,(^3P_2) - \mathrm{O}\,(^1S)] - [\mathrm{C}\,(^1S) - \mathrm{O}\,(^3P_2)] = 12187{,}8\ \mathrm{cm}^{-1},$$

was noch zwischen die Fehlergrenzen der Prädissoziationsstellen fällt (Fig. 4, schraffierte Teile). Hätte man statt $\mathrm{C}(^3P_2)$ und $\mathrm{O}(^3P_2)$ z. B. die Terme $\mathrm{C}(^3P_1)$ und $\mathrm{O}(^3P_1)$ genommen, so wäre schon diese letztere Zahl um etwa $30\ \mathrm{cm}^{-1}$ außerhalb der maximalen Fehlergrenzen gefallen.

Von dem Molekülterm, der die Prädissoziation im $A\,{}^1\Pi$-Term bei $v = 9$, $J = 22$, $d$-Komponente der $\Lambda$-Verdoppelung, hervorruft, kann man folgendes feststellen. Aus zwei Atomen in $^3P_g$ bzw. $^1S_g$ kann ein $^3\Pi$- und ein $^3\Sigma^-$-Molekülzustand entstehen[1]). Wenn aber die Triplettaufspaltung des Atomterms sehr groß ist, was hier gewiß der Fall ist, so erhält man Molekülterme im Hundschen Falle c, und zwar:

| | | Fall c | Fall a und b | |
|---|---|---|---|---|
| von $^3P_2 + {}^1S_0 \ldots$ | 2 | $1\ 0^+$ | $\rightarrow {}^3\Sigma^-_+$ | ($\alpha$) |
| „ $^3P_1 + {}^1S_0 \ldots$ | | $1\ 0^-$ | $\rightarrow {}^3\Pi$ | ($\beta$) |
| „ $^3P_0 + {}^1S_0 \ldots$ | | $0^+$ | | ($\gamma$) |

Bei fortgeschrittener Annäherung der Kerne gehen nun diese Zustände in den Hundschen Fall a bzw. b über, aus 1 und $0^+$ in der Reihe ($\alpha$) wird ein $^3\Sigma^-$-Term, aus allen anderen ein $^3\Pi$-Term[2]).

[1]) Siehe z. B. R. S. Mulliken, Interpretation of Band Spectra, Part. III, Sec. 2, Rev. of Modern Phys. **4**, 25, 1932. — [2]) Siehe R. S. Mulliken, a. a. O., Part. IIc, **3**, 115, 1931.

Da an dieser Stelle nur eine Komponente der $\Lambda$-Verdoppelung des $A\,^1\Pi$-Zustandes durch die Prädissoziation beeinflußt wird, kann die Ursache derselben nur der $\Sigma$-Term sein. Dieser stammt aber von dem $^3P_2$-Atomterm, was mit unseren Ergebnissen völlig übereinstimmt. Wegen der Kronigschen Auswahlregel $\Delta\Omega = 0$, die im Falle c streng gültig ist, können den $^1\Pi$-Zustand mit $\Omega = 1$ nur eben diejenigen Komponenten beeinflussen, bei denen auch $\Omega = 1$ ist, also die äußeren $^3\Sigma$-Komponenten und diese können, wegen gleicher Symmetrie, nur in der $d$-Komponente der $\Lambda$-Verdoppelung eine Abschwächung der Rotationsterme verursachen.

Zwar ist die Aufspaltung des Kohlenstofftripletts viel kleiner, als die des Sauerstofftripletts und ebendeswegen darf die Überlegung über die Prädissoziation in $C(^1S) - O(^3P)$-Atome nicht ohne weiteres auf die Prädissoziation in $C(^3P) - O(^1S)$-Atome übertragen werden, doch weist hier auch, wie dort, der strahlungslose Interkombinationsübergang darauf hin, daß eine Annäherung an den Fall c vorliegt. So ist anzunehmen, daß die Prädissoziation im $B\,^1\Sigma^+$-Term von einem $0^+$-Term hervorgerufen wird, aus dem mit fortgeschrittener Annäherung der Kerne ein $\Sigma$-Term entsteht. Dieser $0^+$-Term entspricht aber eben der Kombination $^3P_2 + {}^1S$.

Mit den oben angegebenen Werten der Prädissoziationshöhen und mit dieser Zuordnung der Atomterme ergibt sich die Dissoziationsenergie $D_0$ des CO-Moleküls für $55820 \pm 15\ \mathrm{cm^{-1}}$ bzw. $6{,}891 \pm 0{,}002$ Volt. Dabei sind als Dissoziationsprodukte die niedrigsten Atomterme, also $C(^3P_0) + O(^3P_2)$ angenommen worden.

Die zweite Abschwächungsstelle am $v = 9$-Vibrationsterm zwischen $J = 27$ und 28 weist den Unterschied gegen den ersten, eben besprochenen auf, daß hier Zweiglinien dem Effekt unterliegen, die zu beiden Komponenten der $\Lambda$-Verdoppelung gehören. So muß die Ursache dieser Erscheinung der $^3\Pi$-Term sein, also diese Abschwächung kann als eine selbständige, von dem anderen unabhängige Prädissoziation aufgefaßt werden. Die Zuordnung muß wahrscheinlich zu dem $^3P_1$-Sauerstoffterm vorgenommen werden, weil eben von diesem ein Molekülterm mit $\Omega = 1$ stammt, der im Sinne der Kronigschen Auswahlregeln diese Prädissoziation hervorrufen kann. Der verhältnismäßig große mittlere Abstand von $302\ \mathrm{cm^{-1}}$ zwischen der in der Höhe von $77625\ \mathrm{cm^{-1}}$ liegenden $C(^1S) - O(^3P_1)$-Atomtermhöhe und der $77927\ \mathrm{cm^{-1}}$ hoch liegenden Abschwächungsstelle kann vielleicht darauf hinweisen, daß der $^3\Pi$-Term, der die Prädissoziation verursacht, ein repulsiver Term ist.

Eine vierte Abschwächungsstelle im CO-Spektrum wurde in dem $C\,^1\Sigma$-Zustand, zwischen 93496 und $93608\ \mathrm{cm^{-1}}$ gefunden. Es liegen nun bei

93335 $cm^{-1}$ die Atomterme $C(^1S) - O(^1D)$. Der verhältnismäßig große mittlere Unterschied von 217 $cm^{-1}$ kann auch hier auf einen repulsiven Term hinweisen. Aus den Atomtermen $^1S_g + {}^1D_g$ entstehen drei Molekülterme: $^1\Delta$, $^1\Pi$ und $^1\Sigma^+$. Der $^1\Delta$-Term kann in $^1\Sigma^+$ keine Prädissoziation hervorrufen; der $^1\Pi$ ist höchstwahrscheinlich mit $A\,^1\Pi$ identisch[1]), ist also nicht repulsiv; es bleibt nun nur der $^1\Sigma^+$-Term, der als Ursache der Prädissoziation in den Herzberg-Banden betrachtet werden kann.

Wie schon bemerkt, ist der letzte vorhandene Vibrationszustand des $A\,^1\Pi$-Termes der mit $v = 13$. Der letzte beobachtete Rotationsterm desselben liegt bei ungefähr 81620 $cm^{-1}$. Bei 81880 $cm^{-1}$ hat man nun die Atomzustände $C(^1D) - O(^1D)$, die Prädissoziation hervorrufen können und wahrscheinlich auch hervorrufen, weil ja von dem $A\,^1\Pi$-Niveau kein höherer Vibrationszustand bekannt ist. Diese Prädissoziation liegt aber, wenn sie vorhanden ist, um 300 bis 400 $cm^{-1}$ bzw. 5 bis 6 Rotationsterme höher als der letzte beobachtete Term. Hier soll aber nach Fig. 2c der $A\,^1\Pi$-Zustand gestört sein, darum ist diese Abbruchstelle eben unmittelbar nicht zu beobachten. Das Fehlen weiterer Schwingungsterme mit $v > 13$ erweist aber das Vorhandensein einer Abbruchstelle in dieser Gegend.

Die Photographien, die die experimentelle Grundlage dieser Arbeit bilden, wurden im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften aufgenommen. Das Institut verdankt einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi-Gesellschaft* und steht unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány. Den Überzug unseres Gitters mit Hochheimscher Legierung, mit dessen Hilfe vorliegende Untersuchung durchzuführen war, verdanken wir Herrn Dr. E. Hochheim selbst.

[1]) Die Extrapolation der Schwingungsquanten nach dem Rydbergschen Verfahren gibt eine Dissoziationshöhe von 11,53 Volt (siehe ZS. f. Phys. **96**, 546. 1935), die eben den Atomtermen $C(^1S) - O(^1D)$ entspricht.

# Über die Aberration irdischer und außerirdischer Objekte.

Von **Karl Vogtherr** in Karlsruhe.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1936.)

Nach der Lorentzschen Theorie des unbewegten Weltäthers gelten für irdische wie außerirdische Objekte die gleichen optischen Gesetze. Dem scheint zu widersprechen, daß nur Himmelskörper die astronomische Aberration aufweisen, nicht aber bekanntlich Gegenstände an der Erdoberfläche[1]). Eine einfache Betrachtung zeigt jedoch, daß die übliche geometrische Optik, welche mit geraden Lichtstrahlen operiert, dies auf rein kinematischem Wege erklärt, so daß besondere Annahmen für diese Erklärung nicht nötig sind.

*1. Die Aberration irdischer Objekte.* Das von dem zur Erdoberfläche ruhenden Gegenstand $L$ in $L_1$ ausgehende Licht erreicht das Auge des Beobachters $B$, der sich unterdessen in der Erdbahn bzw. im Äthersystem von $B_1$ nach $B_2$ bewegt hat, in $B_2$ (vgl. Fig. 1). Der Lichtstrahl $L_1 B_2$ erscheint aber für den Beobachter um den Aberrationswinkel gedreht und er sieht das Objekt in der Richtung $B_2 L_2$. Angenommen nun $L_2$ ist der wahre zur Zeit der Beobachtung eingenommene Ort von $L$, so ist $L_1 L_2 = v \cdot t$. Ferner ist, da die Bewegungsrichtungen von Beobachter und $L$ parallel sind, $\beta_1 = \beta_2$ und es gilt die Gleichung

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v \cdot t}{c \cdot t}; \qquad \sin \alpha = \frac{v}{c} \sin \beta.$$

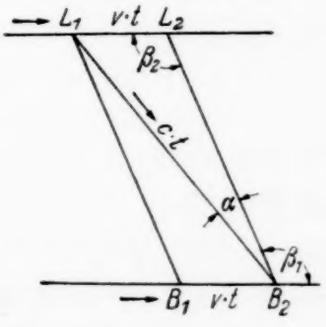



Fig. 1.

Dies ist aber die genaue Gleichung des Aberrationswinkels; also ist tatsächlich $L_1 L_2 = v \cdot t$ und der Beobachter sieht *infolge der Aberration* $L$ an dem zur Zeit der Beobachtung eingenommenen Ort. Da dieser Ort sich gegenüber der Erdoberfläche bei zu dieser unbewegten Objekten nicht ändert, auch nicht, wenn eine rückläufige Bewegung stattfindet, so kann eine beobachtbare Drehung der Visierlinie infolge der Aberration nicht eintreten. Für irdische Objekte besteht also nach der Theorie vom ruhenden Äther die Aberration nur theoretisch, sie ist aber wegen der gleichgerichteten und für die Dauer der Lichtzeit als geradlinig anzusehenden Bewegung von Gegenstand und Beobachter nicht wahrnehmbar.

*2. Die Aberration der Gestirne.* Die Verhältnisse bei der Aberration der Himmelskörper liegen nun insofern anders, als hier im allgemeinen keine

[1]) Vgl. Karl Papello, ZS. f. Phys. **98**, 490, 1936.

dauernd gleichgerichtete und geradlinige Bewegung von Lichtquelle und Beobachter im Äthersystem während der ganzen Lichtzeit (der Zeit zwischen Abgang und Ankunft des Lichts) stattfindet, da ja die Erde eine Kreisbewegung in ihrer Bahn vollführt. Ist der Stern so weit entfernt, daß seine Parallaxe und seine Eigenbewegung während eines Jahres vernachlässigt werden kann, so sind die zur Erdbahn einfallenden Lichtstrahlen sämtlich parallel. In diesem Falle weist die Visierlinie nicht stets auf den Ort, den die Lichtquelle zur Zeit der Beobachtung einnimmt, und es tritt eine beobachtbare Aberration in Erscheinung, da bei der rückläufigen Bewegung der Erde nach einem halben Jahr die Aberration im entgegengesetzten Sinne auftritt.

Dabei besteht genau genommen die Aberration aus drei Gliedern. Einmal aus der durch die vermutete Bewegung des ganzen Sonnensystems im Äther hervorgerufenen Ablenkung (säkulare Aberration), zweitens aus der durch die jährliche Bewegung und drittens aus der durch die tägliche Rotation der Erde hervorgerufenen Ablenkung (jährliche und tägliche Aberration). Die säkulare Aberration ruft zwar theoretisch eine Verschiebung der Gestirne hervor, doch ist diese, da die Bewegung nach Größe und Richtung innerhalb absehbarer Zeit konstant ist, nicht beobachtbar. Beobachtbar ist allein die jährliche und tägliche Aberration, welche (angenähert) im Betrage von

$$\sin \alpha = \frac{v}{c} \sin \vartheta$$

auftritt, wobei $\vartheta$ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Bewegungsrichtung ist. Da $\vartheta$ bei jedem Stern bis zu $\pi/2$ anwächst, so zeigt jeder Stern eine maximale jährliche Aberration von $\sin \alpha = v/c$, welche nach einem halben Jahr im entgegengesetzten Sinne auftritt, so daß die maximale Gesamtverschiebung für jeden Stern $2\,v/c$ oder annähernd $2 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Wegen der wechselnden Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn ist der Betrag von $v/c$ kleinen Schwankungen unterworfen.

Ein geringer, prinzipiell beobachtbarer Einfluß der säkularen Aberration auf die jährliche Aberration ist allerdings anzunehmen, und zwar gilt dafür nach Villarceau die Beziehung $k = k_0\left(1 - \frac{w}{c}\cos \psi\right)$[1]. Es ist hier $k_0 = \frac{v_0}{c}$ die Aberrationskonstante ($v_0$ die mittlere Geschwindigkeit der Erde in der Bahn um die Sonne), $w$ die Geschwindigkeit des Sonnensystems im Äther und $\psi$ der Abstand des beobachteten Sternes vom Apex der Translation des Sonnensystems. Die Aberrationskonstante wird also abhängig von

[1]) Siehe L. Courvoisier. Astr. Nachr. **241**. 201. 1931.

Größe und Richtung der Bewegung des Sonnensystems im Äther (sog. „Absolutbewegung" des Sonnensystems), und zwar würde, wenn $v = 300$ km/sec für einen im Apex befindlichen Stern ein Unterschied in der Aberrationskonstante von 0,02″ sich ergeben, ein Betrag, der bereits an der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit liegt.

*3. Die scheinbare Bewegung einer zur Erde ruhenden Lichtquelle gegenüber der im Fixsternhimmel nicht rotierend gedachten Erde* (im System der Ekliptik). Infolge der Bewegung der Erde um die Sonne und der endlichen Lichtgeschwindigkeit tritt mit wachsendem Abstand einer Lichtquelle von der Erde eine scheinbare Bewegung derselben auf, von der im Fixsternhimmel nicht rotierend gedachten Erde aus betrachtet. Ist die zur Erde ruhende Lichtquelle sehr fern, in der Fixsternregion, so ist die scheinbare Bewegung derselben offenbar die scheinbare kreisförmige, elliptische oder geradlinige Bewegung (je nach der Lage zur Ekliptik), welche die Fixsterne infolge der Aberration im Laufe eines Jahres zeigen. Ist die Lichtquelle der Erdoberfläche nahe, so tritt keine scheinbare Bewegung derselben auf. Es ist vielleicht von Interesse, auch die zwischenliegenden scheinbaren Bewegungen kennenzulernen und den Zusammenhang zwischen den beiden Extremen aufzuzeigen.

Wir betrachten, um die Rechnung einfach zu gestalten, zwei besondere Fälle, nämlich:

a) Die zur Erde ruhende Lichtquelle $L$ befinde sich auf einer die Erdoberfläche treffenden, zur Ekliptikachse stets parallelen Geraden im Abstande $s$ von der Erdoberfläche. Man kann sie sich an einer auf der Erdoberfläche errichteten Stange befestigt denken. Reicht $s$ bis in die Fixsternregion, so sei $L$ die eine Komponente eines Doppelsterns, die zufällig die gleiche Bewegung wie die Erde in einer zur Erdbahn parallelen Ebene vollführt. Welches ist nun die scheinbare Bewegung von $L$ vom Fußpunkt von $s$ aus betrachtet, d. h. gegenüber dem Ekliptiksystem?

Fig. 2 stelle die in einem Jahr durchlaufene Kreisbahn von $L$ dar, $r$ ist also gleich dem Erdbahnradius in km. Die Lichtquelle befinde sich in $L$, den Beobachter $B$ denke man sich auf einer in $L$ errichteten Senkrechten im Abstande $s$ km oberhalb oder unterhalb der Zeichenebene, $B$ fällt also mit $L$ in der Projektion zusammen. Der Lichtäther ruhe im Sonnensystem (eine Bewegung desselben zum Sonnensystem würde das Ergebnis nur in Gliedern höherer Ordnung, also kaum in merkbarer Weise beeinflussen)[1]. $B$ sieht nun die Lichtquelle $L$ bei genügender Entfernung

[1]) Man vergleiche, was oben über den Einfluß der säkularen Aberration auf die jährliche Aberration gesagt wurde.

derselben, auch wenn man von der Aberration zunächst absieht, nicht an ihrem wahren Ort zur Zeit der Beobachtung, d. h. auf der durch seinen Beobachtungsort gehenden Parallelen zur Ekliptikachse, sondern sie scheint ihm gegenüber diesem Ort wegen der endlichen Lichtgeschwindigkeit auf ihrer Kreisbahn zurückgeblieben zu sein[1]). Für den vom Zentrum der Bahn von $L$ mit dem scheinbaren Ort $L'$ und dem wahren Ort $L$ gebildeten Winkel $\delta$ gilt dann

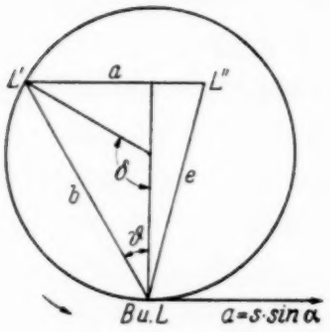


Fig. 2.

$$\delta = 2\,ks,$$

wobei $k = \pi/(c \cdot m)$ ist ($m$ = Anzahl der Sekunden eines Jahres)[2]).

Zu dieser scheinbaren Abweichung $L\,L' = b$, welche ein im Äthersystem ruhender Beobachter wahrnehmen würde, kommt noch die in die Bewegungsrichtung des Beobachters fallende scheinbare Abweichung $a$ infolge der Aberration hinzu. Auf die Bahn von $L$ projiziert ist $a = s \cdot \sin \alpha = s \cdot v/c$ ($\alpha$ = Aberrationswinkel, $v$ = Erdgeschwindigkeit = 30 km/sec)[3]). Die Gesamtablenkung $e$ ist gleich der geometrischen Summe von $a$ und $b$, und die scheinbare Bewegung von $L$ ist eine im Laufe eines Jahres mit dem Radius $e$ im Abstande $s$ oder mit dem Winkel $\varepsilon = e/s$ um den Pol der Ekliptik beschriebene Kreislinie.

Es ist aber

$$\sin\frac{\delta}{2} = \frac{b}{2r}, \quad b = 2r \sin(ks).$$

Ferner ist

$$e^2 = a^2 + b^2 - 2ab\cos\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right),$$

und da

$$2\vartheta + \delta = \pi, \qquad \frac{\pi}{2} - \vartheta = ks,$$

---

[1]) Diese Abweichung ($b$ in Fig. 2, $\beta$ in Fig. 3), welche darauf beruht, daß zur Beobachtungszeit der bewegte Körper einen anderen Ort einnimmt, als zur Zeit, da das den Beobachter erreichende Licht von ihm ausging, nennt man in der Astronomie *Lichtzeitparallaxe* oder *Planetenaberration*, da sie allein bei den Körpern des Sonnensystems praktische Bedeutung hat. Wenn man sich gelehrt ausdrücken will, so kann man sagen, daß irdische Objekte deshalb keine wahrnehmbare Aberration zeigen, weil Planetenaberration und Fixsternaberration sich gegenseitig aufheben. — [2]) Dies gilt nicht streng, da der Abstand $L'B$ im allgemeinen nicht genau gleich $s$ ist. Der Fehler in $s$ ist aber stets $< \frac{v^2}{c^2}\,s$, kann also vernachlässigt werden. — [3]) Der Sinus des vom einfallenden Strahl und der Bewegungsrichtung gebildeten Winkels kann hier annähernd stets = 1 gesetzt werden.

so ist

$$e^2 = (s \cdot \sin\alpha)^2 + (2\,r \sin ks)^2 - 4\,rs \sin\alpha \cdot \sin(ks) \cdot \cos(ks)$$

und

$$\varepsilon^2 = \alpha^2 + (2\,\gamma \sin ks)^2 - 4\,\alpha\gamma \sin(ks) \cdot \cos(ks),$$

wobei $\gamma = r/s$ die Parallaxe von $L$ ist.

Für $\sin(ks) = \pm 1$ ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ usw. Lichtjahre) z. B. ist $\varepsilon = \sqrt{\alpha^2 + 4\,\gamma^2}$. Für $\sin(ks) = 0$ ($s = 1, 2, 3$ usw. Lichtjahre) dagegen ist $\varepsilon = \alpha = v/c$.

Ist der Stern sehr weit entfernt, so kann $r$ gegenüber $s$ vernachlässigt werden, $\gamma$ ist dann verschwindend klein, und es wird für alle Werte von $s$ jenseits einer gewissen Grenze $\varepsilon = \alpha = v/c$; die Aberration tritt also rein in Erscheinung.

Ist dagegen $s$ klein gegenüber $r$, handelt es sich also um eine der Erdoberfläche nahe Lichtquelle, so ist auch $\delta$ und $\sin(ks)$ sehr klein und es kann $\sin^2(ks)$ gegen 1 vernachlässigt werden.
Es ist dann

$$\cos(ks) = \sqrt{1 - \sin^2(ks)} \approx 1,$$

und folglich

$$e = s \cdot \sin\alpha - 2\,r \sin(ks)$$

$$= \frac{s}{c}\left(v - \frac{2\,r\,\pi}{m}\right) = 0,$$

da $2\,r\,\pi/m$ der Ausdruck für die Erdgeschwindigkeit $v$ ist. In diesem Falle ist also praktisch $\varepsilon = 0$, d. h. es tritt keine *beobachtbare* Aberration in Erscheinung. Genau genommen ist z. B. für $s = 200$ km $\varepsilon = 4{,}3 \cdot 10^{-17}$, also weit unterhalb der Beobachtungsgrenze.

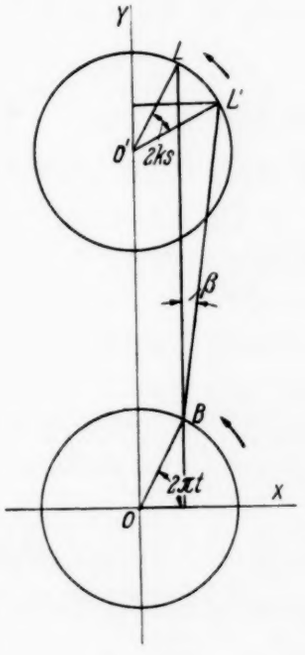


Fig. 3.

b) Die zur Erde ruhende Lichtquelle $L$ befinde sich auf einer die Erdoberfläche treffenden in der Ebene der Erdbahn verlaufenden Geraden im Abstand $s$, die Erde sei ebenfalls als im Fixsternhimmel nicht rotierend gedacht. Welches ist die scheinbare Bewegung von $L$ vom Fußpunkt von $s$ auf der Erde aus betrachtet?

Es sei (Fig. 3) $B$ der Ort des Beobachters und $L$ der wahre Ort der Lichtquelle zur Zeit $t$. Der Nullpunkt des Koordinatensystems sei in den Mittelpunkt der kreisförmig angenommenen Erdbahn gelegt, die Y-Achse gehe

durch den Bahnmittelpunkt $O'$ von $L$, $OO'$ ist also gleich $BL = s$. Die Koordinaten von $B$ seien $x$ und $y$, für $t = 0$ sei $x = r$, $y = 0$. Es ist dann

$$x = r \cdot \cos(2\pi t), \qquad y = r \cdot \sin(2\pi t),$$

wobei $t$ in Jahren ausgedrückt ist.

$B$ sieht jedoch die Lichtquelle nicht an ihrem wahren Ort, sondern sie scheint ihm (wenn man von der Aberration zunächst absieht) wegen der endlichen Lichtgeschwindigkeit um den Winkel $2ks$ (in genügender Näherung) gegen den wahren Ort zurückgeblieben[1]), wobei wieder $k = \pi/(c \cdot m)$ ist ($m$ = Anzahl der Sekunden eines Jahres). Die Gleichungen der Koordinaten dieses scheinbaren Ortes $L'$ von $L$ sind also

$$x' = r \cdot \cos(2\pi t - 2ks); \qquad y' = s + r \sin(2\pi t - 2ks).$$

Für die scheinbare Ablenkung (ohne Aberration) $\beta$ gilt dann

$$tg\,\beta = \frac{x - x'}{y' - y}$$

oder, da $\sin\beta$ nicht größer als $v/c$ werden kann, annähernd

$$\beta = \frac{r[\cos(2\pi t) - \cos(2\pi t - 2ks)]}{s + r[\sin(2\pi t - 2ks) - \sin(2\pi t)]}.$$

$\beta$ zählt dabei positiv nach links, negativ nach rechts von der Linie $BL$.

Zu dieser scheinbaren Ablenkung $\beta$ (der Lichtzeitparallaxe) kommt noch hinzu die Aberration von $L'$ im Punkte $B$, nämlich

$$\alpha = \frac{v}{c} \sin(2\pi t - \beta).$$

Also ist die gesamte Abweichung vom wahren Ort von $L$ eine Verschiebung in der Erdbahnebene im Betrage von

$$\varepsilon = \alpha + \beta = \frac{v}{c} \sin(2\pi t - \beta) + \beta,$$

oder annähernd

$$\varepsilon = \frac{v}{c} \sin(2\pi t) + \beta,$$

wobei $\varepsilon$ und $\alpha$ ebenfalls positiv nach links, negativ nach rechts von der Linie $BL$ gezählt werden.

Für große Entfernungen verschwindet $r$ gegenüber $s$ und es wird $\beta = 0$, d. h. in diesem Falle wird allein die Aberration beobachtet.

---

[1]) Gilt nicht streng, da der Abstand $L'B$ nichts stets gleich $s$ ist. Der Fehler in $s$ ist aber dabei stets $< \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} s$, kann also vernachlässigt werden.

Für mittlere Entfernungen tritt auch $\beta$ in Erscheinung. Ist z. B. $t = \frac{1}{4}$ Jahr, $s = \frac{3}{4}$ Lichtjahre, so ist $\varepsilon = \frac{v}{c} + \frac{r}{s - r}$; für $t = \frac{3}{4}$ Jahr, $s = 1$ Lichtjahr ist $\varepsilon = -\frac{v}{c} + 0$; für $t = \frac{1}{2}$ Jahr, $s = \frac{1}{4}$ Lichtjahr ist $\varepsilon = 0 - \frac{r}{s + r}$.

Für $\lim s \to 0$ wird $\beta = \frac{-2kr \cdot \sin(2\pi t)}{1 - 2kr \cdot \cos(2\pi t)}$. Setzt man $t = \frac{1}{4}$, d. h. ist die Bewegungsrichtung senkrecht zur Richtung nach der Lichtquelle, so wird $\beta = -2kr = -v/c$, und es wird für relativ kleines $s$

$$\varepsilon = \frac{v}{c} \sin\left(\frac{\pi}{2} + \frac{v}{c}\right) - \frac{v}{c} = \frac{v}{c}\left(\cos\frac{v}{c} - 1\right)$$

oder annähernd $\varepsilon = 0$. Für kleines $s$ tritt also keine beobachtbare Abweichung auf und die Visierlinie weist stets (annähernd) auf den wahren Ort zur Zeit der Beobachtung. Genauer genommen ist für $\lim s \to 0$ und $t = \frac{1}{4}$

$$\varepsilon = -\tfrac{1}{2}(v/c)^3 = -5 \cdot 10^{-13} = -10^{-7''}$$

nach obiger angenäherter Formel. Jedoch ist in voller Strenge für $\lim s \to 0$, da in diesem Fall die Bewegungen geradlinig werden, $\varepsilon = 0$, wie aus der Betrachtung von Fig. 1 sich ergibt.

Nach der Hypothese des an der Erdoberfläche mitbewegten Äthers ist es selbstverständlich, daß eine Aberration infolge der jährlichen Bewegung der Erde bei irdischen Objekten weder in der Beobachtung noch theoretisch vorhanden sein kann. Die Aberration der Fixsterne erfordert dann aber eine besondere Annahme zu ihrer Erklärung, worüber an anderer Stelle Näheres ausgeführt wurde[1]).

---

[1]) Siehe K. Vogtherr, Astr. Nachr. Nr. 5203, 1922; Nr. 5317, 1924 und Naturwiss. Wochenschr. **21**, 20, 1922; ferner ZS. f. Phys. **95**, 228, 1935.

# Über die kontinuierliche Absorption und den lichtelektrischen Effekt.

Von **H. Rakshit** in Calcutta.

(Eingegangen am 11. Februar 1936.)

Eine der Schwierigkeiten der klassischen Wellentheorie des Lichts besteht in der Erklärung der lichtelektrischen Emission durch kontinuierliche Absorption von Licht. Bekanntlich setzt die Emission der Photoelektronen fast in dem Augenblick ein, in dem Licht auf die Metalloberfläche fällt, selbst wenn die einfallende Energie sehr gering ist[1]). Es hat sich z. B. gezeigt, daß das Licht einer Normalkerze aus 3 m Entfernung genügt, von der Oberfläche eines lichtelektrisch empfindlichen Metalls Photoelektronen nach weniger als $3 \cdot 10^{-9}$ sec auszulösen. Berechnet man jedoch die Energie, die ein Körper von der Größe eines Atoms (Querschnitt $10^{-16}$ cm$^2$, der Energie im Betrage von 1 erg pro cm$^2$ und sec im Abstande von 3 m empfängt) von der sich ausbreitenden Wellenfront der Lichtwelle aufnimmt, so zeigt sich, daß der Körper 11 Stunden lang Licht absorbiert haben muß, ehe er genügend Energie — von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-12}$ erg — angesammelt haben kann, um das Photoelektron über die Potentialschwelle an die Metalloberfläche zu heben. Dabei ist anzumerken, daß wir bei dieser Rechnung das Licht vernachlässigt haben, das von der Metalloberfläche reflektiert wird, daß dagegen für die Entstehung von Photoelektronen nur das absorbierte Licht verantwortlich ist. Ferner müssen wir in Betracht ziehen, daß nur ein Bruchteil des einfallenden Lichtes Wellenlängen besitzt, die kurz genug zur Erregung des lichtelektrischen Effektes sind. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wird die notwendige Zeit noch viel länger als 11 Stunden sein. Zur Erklärung dieser Schwierigkeit ist seinerzeit die Lichtteilchen- oder Photonentheorie der Energiebündel, die sich fortpflanzen, ohne sich zu zerstreuen, aufgestellt worden.

Nun hat bei dem Versuch, diese Schwierigkeit zu umgehen, Ambrose Fleming[2]) einen sehr interessanten Vorschlag gemacht, nach dem man mit der klassischen Wellentheorie auskommen könnte. Er sagt, daß, wenn die Energieabsorption durch ein Atom aus der einfallenden Welle analog der Energie Absorption durch eine Radioantenne aus den vorüberziehenden elektromagnetischen Wellen verlaufend gedacht wird, man damit möglicher-

[1]) E. O. Lawrence u. J. W. Beams, Phys. Rev. **29**, 903, 1927. — [2]) A. Fleming, Phil. Mag. **14**, 591, 1932.

weise die Kürze der Zeitdifferenz erklären könnte, die bei der lichtelektrischen Emission beobachtet worden ist, ohne sich der Quantentheorie bedienen zu müssen.

In der vorliegenden Mitteilung wollen wir diesen Vorschlag eingehend prüfen und zeigen, daß die Annahme eines Atoms, das Energie wie eine Radioantenne absorbiert, die beim lichtelektrischen Effekt beobachtete Energiebeziehung nicht erklären kann.

Das der Energieabsorption durch eine Radioantenne zugrunde liegende Prinzip läßt sich am besten durch Betrachtung eines Spezialfalles verstehen. Fassen wir eine einfache vertikale Antenne von $h$ m Höhe ($h$ sei klein gegen die Wellenlänge), $r$ Ohm Gesamtwiderstand, $L$ Henry effektiver Selbstinduktion und $C$ Farad effektiver Kapazität ins Auge. Eine ebene elektromagnetische Welle mit der Intensität $E$ Millivolt pro m, deren elektrischer Vektor vertikal stehen möge, wird zwischen den beiden Enden der Antenne eine elektromotorische Kraft von $E \cdot h$ Millivolt hervorrufen.

Der in der Antenne fließende Strom $i$ wird durch den Ausdruck

$$i = \frac{E h}{\sqrt{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2}} \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$$

gegeben, wo $\omega$ die Winkelfrequenz der Welle bedeutet.

Ist die Antenne abgestimmt, d. h. ist $L\omega$ so gewählt, daß es gleich $1/C\omega$ ist, so beträgt der Strom

$$i = \frac{E h}{r} \cdot 10^{-3} \text{ Amp.}$$

Die Antenne absorbiert also Energie mit der Geschwindigkeit

$$\frac{E^2 h^2}{r} \cdot 10^{-6} \text{ Watt.}$$

Im Falle einer typischen Antenne von 10 m Höhe, 5 Ohm Gesamtwiderstand, die sich im elektromagnetischen Feld einer Welle befindet, die die Intensität 10 Millivolt/m besitzt, findet sich, daß die abgestimmte Antenne aus der vorüberziehenden Wellenfront Energie im Betrage von $2 \cdot 10^4$ erg/sec absorbiert[1]).

---

[1]) Es ist zu bemerken, daß das Wort „Absorption" nicht genau beschreibt, was mit der von der Antenne aufgenommenen Energie tatsächlich geschieht. Der Widerstand $r$ ist aus zwei Anteilen zusammengesetzt. Der eine Teil stellt den Energieverlust dar, der auf den Ohmschen Widerstand der Antenne zurückgeht, sowie die Energie, die von dem mit ihr verbundenen Empfangssystem absorbiert wird; dieser Teil stellt die wahre Energieabsorption aus der auf die

Berechnet man jedoch die von dem effektiven Querschnitt (Höhe mal Durchmesser), den die Antenne der Wellenfront entgegenstellt, aufgenommene Energie, so zeigt sich, daß nach dem Poyntingschen Theorem die pro Sekunde absorbierte Energie nur $8 \cdot 10^{-2}$ erg (bei einem Durchmesser von 0,3 cm) beträgt.

Die tatsächlich gefundene Energieabsorption, die sehr viel größer ist, ist nur deswegen möglich, weil die Antenne die Energie aus einem sehr viel größeren Gebiet ansammelt, als ihren eigenen Dimensionen entspricht. In der Tat werden durch die in der Anmerkung erwähnte Wiederausstrahlung die Linien des Energieflusses in der Umgebung der Antenne verzerrt. Anstatt parallel zu verlaufen, wie sie es ohne Antenne tun würden, laufen sie auf die Antenne zu und liefern dieser Energie in einem Maße, das eine Million mal größer sein kann als die Antenne bei ungestörtem Energiefluß aufnehmen könnte. [Das Gebiet um die Antenne, der sie Energie entzieht, könnte man die „Absorptionsentfernung" der Antenne nennen; es kann sich bis zu einem Abstand von einer Wellenlänge erstrecken, falls der Ohmsche Widerstand der Antenne vernachlässigt werden kann[1]]. Dies ist der Punkt, auf den Fleming in seiner Arbeit besonderen Nachdruck gelegt hat. Er meint, daß ein Atom an der Oberfläche eines Metalls Energie aus der einfallenden Wellenfront in einem Gebiete absorbieren könne, das groß gegen seine eigenen Dimensionen ist, ebenso wie bei einer Radioantenne, und daß es auf diese Weise in einem kleinen Bruchteil einer Sekunde genügend Energie ansammeln könne, um ein Elektron in Freiheit zu setzen.

Es ist klar, daß nicht jedes der Oberflächenatome eines Metalles Energie nach der Art einer Radioantenne absorbieren kann, wegen der übrigen Atomantennen in seiner Nachbarschaft. Die Empfangsantenne absorbiert nur deswegen Energie aus einem großen Gebiet, weil dies Gebiet, dem sie Energie entzieht, keine anderen Leiter enthält. Würden sich weitere Leiter innerhalb ihrer Absorptionsentfernung befinden, so könnte die Antenne gewiß nicht den großen oben erwähnten Energiebetrag absorbieren. Soll das Atom sich wie ein Hertzscher Dipol verhalten, der Energie aus einem Umkreise von $5 \cdot 10^{-5}$ cm (mittlere Wellenlänge des einfallenden Lichtes) absorbieren soll, so darf sich innerhalb dieser Entfernung kein weiteres Atom aufhalten. Da nun beim festen Körper der Atomabstand von der

Antenne auffallenden Welle dar. $r$ hat jedoch noch einen anderen Teil, der den Energieverlust der Antenne infolge von Ausstrahlung darstellt und Strahlungswiderstand genannt wird. Diesen Teil kann man nicht als Absorption bezeichnen, weil dieser Teil der aufgefangenen Energie wieder in den Raum ausgestrahlt wird.

[1]) R. Rüdenberg, Ann. d. Phys. **25**, 446, 1908.

Größenordnung $10^{-8}$ cm ist, so befindet sich innerhalb der Absorptionsentfernung jeder Atomantenne eine riesige Zahl absorbierender Atome. Es scheint daher, als ob keinerlei Analogieschluß von der Energieabsorption durch eine einzelne Radioantenne aus vorüberziehenden Radiowellen auf die durch ein Oberflächenatom eines festen Körpers aus einer einfallenden Lichtwelle möglich wäre.

Fleming umgeht diese Schwierigkeit durch eine sehr geschickte Annahme. Eine Antenne wird die oben genannte maximale Energie aus einer Wellenfront nur dann absorbieren, wenn sie deren elektrischem Vektor parallel verläuft. Sind die beiden gegeneinander geneigt, so wird die absorbierte Energie proportional dem Kosinus des Neigungswinkels kleiner. Steht die Antenne senkrecht auf dem elektrischen Vektor, so wird sie gar keine Energie absorbieren. Fleming nimmt daher an, daß nur diejenigen Atomantennen, die dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes parallel sind, oder nicht stark gegen ihn geneigt sind, Energie absorbieren, während die übrigen wirkungslos bleiben. Diese absorbierenden Atomantennen können weit voneinander entfernt sein, und sich außerhalb ihrer einzelnen Absorptionsentfernungen befinden. Ohne auf die Frage einzugehen, ob der Abstand zwischen den bevorzugten Atomen, die gegenüber dem elektrischen Vektor eine bestimmte Lage haben, wirklich größer ist als die Absorptionsentfernung jedes einzelnen von ihnen, wollen wir die Energie ausrechnen, die ein derartiges Atom unter der Annahme absorbiert, daß es sich wie ein einzelner Hertzscher Dipol von der effektiven Länge $10^{-8}$ cm verhält, der im elektromagnetischen Felde der Lichtwelle parallel dem elektrischen Vektor liegt. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß der Ohmsche Widerstand der Antenne vernachlässigt werden kann, und daß der induzierte Strom nur vom Ausstrahlungswiderstand abhängt, der gegeben ist durch

$$r = 790 \cdot h^2/\lambda^2 = 7{,}9 \cdot 10^{-6}\ \text{Ohm},$$

wo $2h$ die Länge des Dipols ist.

Beträgt die einfallende Lichtenergie 1 erg/cm$^2$ sec, so ergibt sich die mittlere elektrische Intensität zu

$$E = \sqrt{\frac{4\pi}{c}} = 6{,}14 \cdot 10^{-3}\ \text{Volt/cm};$$

$c$ ist die Lichtgeschwindigkeit.

Mit einem Ausstrahlungswiderstand der Atomantenne von $7{,}9 \cdot 10^{-6}$ Ohm wird ein Strom von $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ Amp. hervorgerufen und die Energie $4{,}8 \cdot 10^{-9}$ erg/sec wieder ausgestrahlt. Nehmen wir nun für den Augenblick

an, daß diese Energie, anstatt durch Strahlung verloren zu gehen, sich irgendwie im Atom ansammelt und schließlich die Auslösung eines Photoelektrons bewirkt, so läßt sich leicht berechnen, daß dieser Anhäufungsvorgang mindestens $8 \cdot 10^{-4}$ sec lang andauern muß, ehe der notwendige Energiebetrag von $4 \cdot 10^{-12}$ erg beisammen ist. Die oben erwähnten Versuche[1]) zeigen jedoch, daß die Auslösung der Elektronen schon $3 \cdot 10^{-9}$ sec nach Einstrahlungsbeginn einsetzt.

Dies zeigt, daß die klassische Energieabsorption durch Atome für die im lichtelektrischen Effekt beobachtete Energiebeziehung in keiner Weise zur Erklärung herangezogen werden kann.

Ferner ist zu beachten, daß die Ansammlungszeit von $8 \cdot 10^{-4}$ sec für $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet wurde. Ist die Wellenlänge größer, so wird die Ansammlungszeit entsprechend niedriger, so daß für genügend lange Wellen die Ansammlungszeit bis auf $3 \cdot 10^{-9}$ sec heruntergehen kann. Dies widerspricht aufs gröbste dem Versuchsergebnis, daß bei starker Verlängerung der Wellenlänge die lichtelektrische Emission überhaupt aufhört.

*Zusammenfassung.* In der vorliegenden Untersuchung wurde die Flemingsche Erklärung für die Kürze der Zeit, nach der bei kontinuierlicher Lichtabsorption die lichtelektrische Emission einsetzt, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es wurden Berechnungen angestellt, die zeigen, daß diese Annahme einer Analogie zwischen der Energieabsorption aus einfallendem Licht durch ein Atom und der aus einer vorüberziehenden elektromagnetischen Welle durch eine Radioantenne das schnelle Einsetzen der lichtelektrischen Emission nicht zu erklären vermag.

*Calcutta*, Wireless Laboratory, University College of Science, 92, Upper Circular Rd., Jan. 31, 1936.

[1]) E. O. Lawrence u. J. W. Beams, Phys. Rev. **29**, 903, 1927.

# Zur Theorie der leichtesten Kerne*).

Von **H. Dolch** in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1936.)

Im ersten Teil der Arbeit wird die Frage untersucht, ob die experimentellen Massendefekte der drei leichtesten zusammengesetzten Kerne, des Deuterons, Tritons und Heliums, bei Vernachlässigung aller anderen Kräfte außer der Neutron-Protonaustauschkraft, als deren Potential sowohl die Majoranasche Form $V(r_{ik}) = a\,e^{-b\,r_{ik}}\,P(ik)$ als auch die Feenbergsche $V(r_{ik}) = a\,e^{-b^2 r_{ik}^2}\,P(ik)$ genommen wird, berechnet werden können. Im zweiten Teil wird der Wirkungsquerschnitt für die Zertrümmerung von Deuteronen durch Deuteronen und für den elastischen Stoß von Neutronen auf Protonen berechnet.

*Einleitung.* Die neueren theoretischen Untersuchungen über den Bau der Atomkerne gehen von der Annahme Heisenbergs aus, daß die Kerne aus Neutronen und Protonen aufgebaut sind, die leichten Teilchen, wie die Elektronen und die Positronen sollen durch Wechselwirkung jener aufeinander entstehen. Diese Annahme würde eine geschlossene Beschreibung des Verhaltens der Kerne gestatten, wüßte man die Kraftgesetze, die zwischen diesen Teilchen wirken; es werden also drei Kraftgesetze gesucht: die Kraft zwischen zwei Neutronen, zwischen zwei Protonen und die zwischen Neutron und Proton. Aus der Tatsache, daß bei leichten Kernen die Anzahl der Protonen ungefähr gleich der der Neutronen ist — die Kernmasse ist ungefähr gleich der doppelten Ladung — folgt, daß die Kernkräfte annähernd symmetrisch sind in bezug auf die beiden Teilchensorten, daß also entweder die Kraft zwischen Neutron und Proton die beiden anderen Kräfte in ihrer Stärke weit überwiegt, oder daß genau gleich große Kräfte zwischen Teilchen der gleichen Art existieren. Aus der Fermischen Theorie des $\beta$-Zerfalls ist zu vermuten, daß die letzteren, die erst in einer höheren Näherung auftreten, klein sind gegen die ersteren. Die experimentellen Ergebnisse Whites, gewonnen bei der Beobachtung des Stoßes von Protonen auf Protonen[1]), scheinen dieser Vermutung zu widersprechen, andererseits aber noch nicht so sicher zu sein (vgl. S. 403), daß es nicht gestattet erscheint, die Frage nach den Kräften, die für die Existenz der Kerne maßgebend sind, in erster Näherung zu der Frage, wie die Kraft zwischen Neutron und Proton ist, zu vereinfachen, denn die Abweichung von der Symmetrie der beiden Teilchensorten bei schweren Kernen kann ausreichend durch die Coulombsche Abstoßung der Protonen erklärt werden.

*) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig.

[1]) M. G. White, Phys. Rev. **47**, 573, 1935.

Majorana[1]) hat für diese Neutron-Proton-Kraft folgendes Gesetz angenommen $V(r_{ik}) = ae^{-br_{ik}}P(ik)$, wobei $r_{ik}$ der Relativabstand des $i$-ten Neutrons vom $k$-ten Proton und $P(ik)$ der Operator, der die beiden Teilchen, zwischen denen das Potential wirken soll, vertauscht, also durch die Gleichung $P(ik)\,\psi(\ldots r_i r_k \ldots) = \psi(\ldots r_k r_i \ldots)$ definiert ist; es besteht einige Willkür in der Wahl dieser Funktion, denn die experimentellen Tatsachen fordern nur einen raschen Abfall dieser Kraft mit wachsendem $r_{ik}$.

Die Konstanten $a$ und $b$ werden durch Berechnung bekannter Fakta, wie Massendefekte oder Kernradien, und Vergleich mit diesen bestimmt. In den verschiedenen Untersuchungen wurden zwei Wege eingeschlagen. Einerseits versuchten Wigner[2]) und Feenberg[3]) die Größen $a$ und $b$ durch Berechnung der Massendefekte der leichtesten Teilchen zu bestimmen; die Eigenfunktionen dieser können mit einiger Genauigkeit aus der zugehörigen Schrödinger-Gleichung bestimmt werden; man ist daher in der Lage, durch ein Ritzsches Verfahren die Energie als Funktion von $a$ und $b$ auszurechnen. Andererseits bestimmten Heisenberg[4]), Majorana (a. a. O.) und Wick[5]) die Potentialkonstanten mit Hilfe der statistischen Methode von Thomas-Fermi durch die Berechnung der Stabilitätsgrenzen, Massendefekte und Kernradien der schwersten Kerne. Vergleicht man diese nach den beiden Berechnungsarten erhaltenen $a$- und $b$-Werte, so zeigt sich, daß eine Übereinstimmung nicht erzielt werden kann, für ein bestimmtes $b$ wird das $a$ für einen schweren Kern ungefähr das Doppelte von dem mit Hilfe der Variationsrechnung gewonnenen, diese Diskrepanz kann auch nicht wesentlich durch Verbesserung der Thomas-Fermi-Methode verkleinert werden [vgl. v. Weizsaecker[6]), Fluegge[7]), Heisenberg[8])], sie rührt trotzdem wahrscheinlich von der Schwierigkeit her, eine gute Approximation für die Eigenschaften der schweren Kerne zu finden.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher wieder der zuerst genannte Weg zur Bestimmung der Potentialkonstanten gewählt: Bestimmung des Massendefekts des Deuterons, Tritons und Heliums unter Zugrundelegung des von Majorana angenommenen Potentials und des von Feenberg verwendeten

$$V(r_{ik}) = a e^{-b^2 r_{ik}^2} P(ik)$$

---

[1]) E. Majorana, ZS. f. Phys. **82**, 137, 1933. — [2]) E. Wigner, Phys. Rev. **43**, 252, 1933. — [3]) E. Feenberg, ebenda **47**, 850, 1935. — [4]) W. Heisenberg, Rapport du VII^me congrès Solvay, Paris 1934. — [5]) C. G. Wick, N. Cim. **11**, 227, 1934. — [6]) C. F. v. Weizsaecker, ZS. f. Phys. **96**, 431, 1935. — [7]) S. Fluegge, ebenda **96**, 459, 1935. — [8]) W. Heisenberg, ebenda **96**, 473, 1935.

im Anschluß an die Untersuchungen von Wigner und Feenberg. Beide fanden, daß es unmöglich sei, mit ein und denselben Werten von $a$ und $b$ diese drei Massendefekte in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu finden. Während Wigner zu einer Zeit, da das Triton noch unbekannt war, seine Rechnung durchführte und zeigen wollte, daß ein Triton in der Natur wahrscheinlich nicht existiert, eben weil der errechnete Massendefekt nur ungefähr doppelt so groß wie der des Deuterons war, versuchte Feenberg die Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment dadurch zu beheben, daß er eine gegenüber Wigner verbesserte Berechnungsmethode anwandte: es gelang ihm, die Differenz der Wignerschen Werte von der Erfahrung zu verkleinern, aber nicht zum Verschwinden zu bringen. Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung erreichte Feenberg erst durch Einführung einer neuen Kraft zwischen den Neutronen. Der Grund für diese neue Annahme war folgender: Die Experimente von White deuten die Existenz einer starken, aber rasch abfallenden Anziehungskraft zwischen zwei Protonen an: aus der Tatsache der Symmetrie der leichten Kerne in bezug auf die Anzahlen der sie bildenden Protonen und Neutronen folgt dann das Vorhandensein einer ebenso starken Kraft zwischen zwei Neutronen. Die Berechnung der Massendefekte der leichtesten Kerne mit dieser Kraft und der Neutron-Proton-Kraft gibt eine Möglichkeit, die Größe der ersteren abzuschätzen. Andererseits hat jedoch Present[1]) gezeigt, daß man auch mit Benutzung dieser von Feenberg[2]) bestimmten Neutron-Neutron-Kraft die Ergebnisse von White theoretisch nicht bestätigen kann[3]). Die Existenz einer Kraft zwischen zwei gleichen Teilchen erscheint demnach nicht genügend gesichert. Aus diesem Grunde soll im ersten Teil der vorliegenden Arbeit noch einmal die Frage untersucht werden, wie weit eine Kraft zwischen Proton und Neutron allein genügen kann, die experimentellen Massendefekte verständlich zu machen. Es soll also versucht werden, durch eine Verbesserung der im Variationsverfahren benutzten Eigenfunktionen die bei Wigner und Feenberg verbliebene Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment zu verringern.

Die Methode, nach der gerechnet wurde, war ein vereinfachtes Ritzsches Verfahren: Das der Schrödinger-Gleichung analoge Variationsprinzip wird aufgesucht: $\delta\int \psi H \psi \, d\tau = 0$; $H =$ Hamiltonoperator $H\psi = E\psi$, unter der Nebenbedingung $\int \psi^2 \, d\tau = 1$, dann für $\psi$ eine passend gewählte, von Parametern abhängige Funktion in das Variationsintegral eingesetzt,

[1]) R. D. Present, Phys. Rev. **48**, 919, 1935. — [2]) E. Feenberg u. I. K. Knipp, ebenda **48**, 908, 1935. — [3]) Vergleiche M. A. Tuve, N. P. Heydenburg u. L. R. Hafstad, Phys. Rev. **49**, 402, 1936.

und die Integration durchgeführt, so daß als Resultat der Eigenwert $E$ als Funktion der vorgegebenen Parameter gewonnen wird: Variiert man schließlich diesen Ausdruck $E = E(\alpha, \beta, \gamma \ldots)$ nach $\alpha, \beta, \gamma \ldots$, so erhält man den für ein bestimmtes Wertepaar $a$ und $b$ größtmöglichen Eigenwert $E$. Da aber dieses $E$ experimentell bekannt ist, erhält man durch Gleichsetzung des errechneten und experimentell bekannten Wertes eine Bedingungsgleichung für $a$ und $b$. Jeder Kern liefert eine solche $a = a(b)$-Kurve; die Frage ist, ob sich die drei Kurven in einem Punkte schneiden, die Schnittpunktswerte von $a$ und $b$ würden die gesuchten Werte sein, die die Berechnung der drei Massendefekte entsprechend den experimentellen Werten gestatten. Ein annähernder Schnittpunkt würde schon ausreichend sein, denn erstens sind ja die experimentellen Fehlergrenzen ziemlich groß und zweitens die Eigenfunktionen nicht exakt angebbar.

Unter Vorwegnahme der Ergebnisse der folgenden Rechnungen ergibt sich:

Wählt man als Austauschpotential die von Majorana vorgeschlagene Form $V(r_{ik}) = ae^{-br_{ik}} P(ik)$, so ist es zwar unmöglich mit einem und demselben Wertepaar für $a$ und $b$ die Massendefekte des ${}^{2}_{1}\mathrm{D}$, ${}^{3}_{1}\mathrm{T}$ und ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$ dem Experiment entsprechend zu bestimmen, man kann aber zeigen, daß man durch Verbesserung der Eigenfunktionen für Triton und Helium, die im Falle des Tritons im wesentlichen in der Bildung von Linearkombinationen der von Wigner und Feenberg benutzten Eigenfunktion besteht, den wirklichen Energiewerten erheblich näher kommt (Fig. 1, S. 419). Wählt man jedoch als Potential die etwas abgeänderte Form $V(r_{ik}) = ae^{-b^2 r_{ik}^2} P(ik)$, so zeigt sich, daß es in einer gewissen Näherung möglich ist, mit einem Wertepaar für $a$ und $b$ die drei Massendefekte gemäß den experimentellen Werten zu bestimmen (Fig. 2, S. 425).

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die bei den Massendefektsrechnungen erhaltenen Resultate auf einige spezielle Probleme angewendet.

Zur Prüfung der Güte der unter Annahme des Potentials $V = ae^{-b^2 r_{ik}^2} P(ik)$ gewonnenen Tritoneigenfunktion wurde die Energiedifferenz zwischen Triton ${}^{3}_{1}\mathrm{T}$ und Helium ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ berechnet. In der in der vorliegenden Arbeit immer benutzten Näherung, daß die Neutron-Proton-Austauschkraft im Kern allein wirksam ist, werden ${}^{3}_{1}\mathrm{T}$ und ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ gleich; die Energiedifferenz beider wird also in erster Näherung durch den Mittelwert der Coulombschen Abstoßung der beiden Protonen im ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$, genommen mit der ${}^{3}_{1}\mathrm{T}$-Eigen-

funktion, sein; die Rechnung ergibt einen Wert $\Delta E = 1{,}46\, mc^2$, der mit dem nach den Daten von Bethe[1]) bestimmten $\Delta E = (0{,}9 \pm 0{,}6)\, mc^2$ gut übereinstimmt.

Dann wurde der Wirkungsquerschnitt für den Stoß von Deuteronen auf Deuteronen berechnet. Die Berechnung dieses Stoßquerschnittes wurde wesentlich durch die Annahme, daß die Energie des stoßenden Deuterons klein ist, vereinfacht; zu dieser Annahme ist man berechtigt, weil der Prozeß ein stark exothermer ist — die kinetischen Energien der entstehenden Teilchen werden im wesentlichen von der freiwerdenden Bindungsenergie des Tritons geliefert. Die Rechnung ergibt einen Wert für den Wirkungsquerschnitt von der Größenordnung $10^{-22}\,\mathrm{cm}^2$ für mittlere Energien des stoßenden Deuterons, der — umgerechnet auf Ausbeuten — bis auf einen Faktor $\sim 5$ mit den Meßergebnissen von Oliphant, Harteck und Rutherford[2]) übereinstimmt (Fig. 3, S. 432).

Zum Schluß wurde der Wirkungsquerschnitt für den Stoß von Neutronen auf Protonen sowohl mit dem Potential $V(r_{ik}) = ae^{-br_{ik}}$, als auch mit $V(r_{ik}) = ae^{-b^2 r_{ik}^2}$ berechnet. Wählt man $V(r_{ik}) = a e^{-b r_{ik}}$, so läßt sich die Schrödinger-Gleichung exakt lösen, im Grenzfall des zur $\delta$-Funktion entarteten Potentials stimmt der erhaltene Ausdruck mit dem von Bethe und Peierls[3]) abgeleiteten überein, für endliche $a$ und $b$ ergibt sich, verglichen mit den experimentellen Werten von Chadwick[4]) und Bonner[5]), ein zu großer Wirkungsquerschnitt. Wählt man $V(r_{ik}) = ae^{-b^2 r_{ik}^2}$, so läßt sich die Schrödinger-Gleichung leicht numerisch integrieren, man erhält hier schon für endliche Werte von $a$ und $b$ einen nur wenig größeren Wirkungsquerschnitt als jenen, den man mit dem zur $\delta$-Funktion entarteten Potential erhält (Fig. 4, S. 439).

*Erster Teil. Bestimmung der Massendefekte des* ${}^2_1\mathrm{D}$, ${}^3_1\mathrm{T}$ *und* ${}^4_2\mathrm{He}$.

Es seien $n$ Massenpunkte mit der Masse $M$ gegeben, die sich unter der Wirkung von Potentialen, die nur vom Relativabstand zweier Teilchen abhängen sollen, bewegen. Dann lautet für dieses System die Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}[\Delta_1 + \Delta_2 + \cdots + \Delta_n] - E + V(r_1 \cdots r_n)\right\}\psi = 0, \qquad \text{(A)}$$

[1]) H. A. Bethe, Phys. Rev. **47**, 633, 1935. — [2]) M. L. E. Oliphant, P. Harteck u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 692, 1934. — [3]) H. A. Bethe u. R. Peierls, ebenda **149**, 176, 1935. — [4]) J. Chadwick, ebenda **142**, 1, 1932. — [5]) T. W. Bonner, Phys. Rev. **45**, 601, 1934.

wobei $2\pi\hbar$ die Plancksche Konstante, $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$, $x_i\, y_i\, z_i$ die Koordinaten des $i$-Teilchens und $V$ die Summe aller Potentiale ist. Da die Potentiale nur von den Relativkoordinaten abhängen sollen, kann die Bewegung in zwei Teile geteilt werden, in die Bewegung des Schwerpunkts des Gesamtsystems und in jene relativ zu diesem. Nach Einführung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten:

$$\begin{cases} x_s = \frac{1}{n}\sum_1^n x_i, \\ y_s = \frac{1}{n}\sum y_i, \\ z_s = \frac{1}{n}\sum z_i, \end{cases} \qquad \begin{cases} X_{12} = x_1 - x_2 \cdots, \quad X_{1i} = x_1 - x_i, \\ Y_{12} = y_1 - y_2 \cdots, \quad Y_{1i} = x_1 - x_i, \quad i = 2, 3 \cdots n. \\ Z_{12} = z_1 - z_2 \cdots, \quad Z_{1i} = z_i - z_i, \end{cases}$$

wird aus (A).

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{n}\frac{\partial^2}{\partial x_s^2} + \frac{1}{n}\frac{\partial^2}{\partial y_s^2} + \frac{1}{n}\frac{\partial^2}{\partial z_s^2}\right]$$
$$-\frac{\hbar^2}{M}\sum_{\substack{i=2\\k\leqq i}}^{n}\left[\frac{\partial^2}{\partial X_{1i}\partial X_{1k}} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{1i}\partial Y_{1k}} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{1i}\partial Z_{1k}}\right]$$
$$-E + V(\cdots X_{1i}, Y_{1i}, Z_{1i}\cdots)\Big\}\psi = 0.$$

oder mit dem Ansatz für $\psi = \psi_s(x_s\, y_s\, z_s)\, \psi_R(\ldots X_{1i}\ Y_{1i} Z_{1i}\ldots)$

$$\left.\begin{aligned} &\left\{\frac{\hbar^2}{2Mn}\Delta_s + E_t\right\}\psi_s = 0, \\ &\left\{\frac{\hbar^2}{M}\sum_{i=2,\ k\leqq i}^{n}\left[\frac{\partial^2}{\partial X_{1i}\partial X_{1k}} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{1i}\partial Y_{1k}} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{1i}\partial Z_{1k}}\right]\right. \\ &\qquad \left. + E - E_t - V(\cdots X_{1i}\, Y_{1i} Z_{1i}\cdots)\right\}\psi_R = 0. \end{aligned}\right\} \tag{B}$$

Da der Massendefekt unabhängig ist von der Translationsenergie des Gesamtsystems, muß den Massendefektsberechnungen die zweite Gleichung von (B), speziell mit $E_t = 0$, zugrunde gelegt werden.

*A. Rechnungen mit der Potentialfunktion* $V(r_{ik}) = ae^{-br_{ik}}P(ik)$.

*I. Deuteron.* Das Deuteron besteht nach unserem Modell aus einem Neutron und einem Proton. Gleichung (B) lautet jetzt:

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{M}{\hbar^2}(-E + ae^{-br_{12}})\right\}\psi = 0. \tag{1}$$

Die Austauschpermutation bedingt im Falle des Zweikörperproblems keine Änderung gegenüber einer gewöhnlichen Kraft.

*I a.* Zuerst sei die Möglichkeit einer exakten Lösung von (1) gezeigt[1]). Dazu werde als neue Abhängige $u = r_{12} \cdot \psi$ und als neue Unabhängige $x = \frac{2\sqrt{\alpha}}{\beta} e^{-1/2 b r_{12}}$ eingeführt, wobei $K^2 = \frac{ME}{\hbar^2}$, $\frac{a}{E} = \alpha$ und $\frac{b}{K} = \beta$ ist, dann wird aus (1)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{x}\frac{\partial u}{\partial x} + \left(1 - \frac{4}{\beta^2}\frac{1}{x^2}\right) u = 0. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist die Definitionsgleichung der Bessel-Funktion $J_p(x)$, wobei $p = \pm \frac{2}{\beta}$ ist.

Die exakte Eigenfunktion des $^2_1$D lautet also:

$$\psi = \frac{1}{r_{12}}\left[c_1 J_{+2/\beta}\left(\frac{2\sqrt{\alpha}}{\beta} e^{-1/2 b r_{12}}\right) + c_2 J_{-2/\beta}\left(\frac{2\sqrt{\alpha}}{\beta} e^{-1/2 b r_{12}}\right)\right]. \tag{3}$$

$c_1$ und $c_2$ sind zwei willkürliche Konstanten, die zur Erfüllung der Grenzbedingungen für $\psi$ dienen.

Die Grenzbedingungen sind:

$$\text{I. } \lim_{r \to \infty} \psi = \frac{c}{r} e^{-Kr}, \quad \text{II. } \psi \text{ endlich für } r_{12} = 0.$$

Grenzbedingung I. liefert: $c_2 = 0$, denn aus der bekannten Potenzreihendarstellung der $J_p(x)$ folgt, speziell für sehr kleine $x$,

$$J_p^{(x)} \simeq \left(\frac{x}{2}\right)^p, \quad J_{-p}^{(x)} \simeq \left(\frac{x}{2}\right)^{-p},$$

also:

$$\lim_{r \to \infty} \psi(r) = \frac{1}{r_{12}}\left[c_1 \sqrt{\frac{\alpha}{\beta^2}}^{2/\beta} e^{-Kr_{12}} + c_2 \sqrt{\frac{\alpha}{\beta^2}}^{-2/\beta} e^{+Kr_{12}}\right].$$

Grenzbedingung II. liefert: $J_{2/\beta}\left(2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\right) = 0$.

Entwickelt man das Argument für sehr kleine $r_{12}$-Werte

$$J_{2/\beta}\left(2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta^2}}^{-1/2 b r_{12}}\right) = J_{2/\beta}\left(2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta^2}}\right) - K r_{12}\sqrt{\alpha} \cdot \left.\frac{\partial J_{2/\beta}(y)}{\delta y}\right|_{y = \frac{2\sqrt{\alpha}}{\beta}}$$

[1]) Vgl. H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 693, 1935.

und fordert man dann, daß $J_{2/\beta}\left(2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta^2}}\right)=0$ ist, so ist die Grenzbedingung II. erfüllt, denn $\psi(0)$ wird $\psi(0) = -K\cdot\sqrt{\alpha}\cdot\left.\frac{\partial J_{2/\beta}(y)}{\partial y}\right|_{y=\frac{2\sqrt{\alpha}}{\beta}}$. Dieser Wert ist immer endlich, weil $J_p(x)$ und $\frac{\partial J_p(x)}{\partial x}$ voneinander getrennt liegende Nullstellen besitzen. Die Gleichung $J_{2/\beta}\left(2\frac{\sqrt{\alpha}}{\beta}\right)=0$ liefert bei vorgegebenem Kraftgesetz eine Gleichung für den Eigenwert $E$; der Normalzustand wird speziell durch den größten Wert von $E$, also den größten Wert von $2/\beta$, der die Gleichung löst, gegeben. Für diesen Wert von $2/\beta$ gehört die Koordinate $2\frac{\sqrt{\alpha}}{\beta}$ zur ersten Nullstelle, denn jede höhere Nullstelle einer Bessel-Funktion vom Index $p$ ist gleichzeitig erste Nullstelle einer Bessel-Funktion von einem größeren Index. Gibt man umgekehrt die Lage des Eigenwertes vor, so folgt aus der Gleichung $J_{2/\beta}\left(2\frac{\sqrt{\alpha}}{\beta}\right)=0$ eine Beziehung zwischen $a$ und $b$. Einige Werte sind (in Fig. 1 ist die damit gezeichnete Kurve mit $D_{\text{exakt}}$ bezeichnet):

| $b$ | 0,662 | 1,986 | 2,648 | 3,972 |
|---|---|---|---|---|
| $a$ | 26,7 | 103,3 | 160,0 | 306,5 |

in den durchweg benutzten Einheiten $mc^2$ und $e^2/mc^2$. Die Kernenergien sind der Zusammenstellung von Bethe entnommen. Führt man den Grenzprozeß $a\to\infty$, $b\to\infty$ — das Potential artet zur $\delta$-Funktion aus — durch, so erhält man

$$\psi_\infty = \lim_{\substack{a\to\infty\\ b\to\infty}} \psi(r) = \frac{1}{r}\lim_{\substack{a\\ b\end{smallmatrix}\}\to\infty} J_{2/\beta}\left(2\frac{\sqrt{\alpha}}{\beta}e^{-\frac{1}{2}br}\right),$$

dies wird nach einem später bei der Berechnung des Wirkungsquerschnitts für Neutron-Protonstöße ausführlich beschriebenen Grenzübergang:

$$\psi_\infty = \frac{1}{r}e^{-Kr}.$$

$\psi_\infty$ ist also genau die von Bethe und Peierls[1]) angegebene Funktion.

*I b.* Da die späteren Probleme ($^3_1$T und $^4_2$He) nur mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens gelöst werden können, soll dieses Verfahren auch auf das $^2_1$D angewendet werden. Nach Einführung der Abkürzungen

$$\frac{ME}{\hbar^2 b^2}=\varepsilon,\quad \frac{Ma}{\hbar^2 b^2}=\eta,\quad br_{12}=\varrho$$

wird aus (1):

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial\varrho^2}+\frac{2}{\varrho}\frac{\partial}{\partial\varrho}-\varepsilon+\eta e^{-\varrho}\right\}\psi_{\text{D}}=0. \tag{4}$$

[1]) A. H. Bethe u. R. Peierls, Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 146, 1935.

Als Eigenfunktion kann z. B. angesetzt werden: $\psi_{D_v} = \alpha\, e^{-\beta\varrho}$. $\psi_{D_v}$ hat zwar ungefähr das richtige asymptotische Verhalten für große $\varrho$, ist jedoch für sehr kleine $\varrho$ falsch: denn aus der Differentialgleichung ist sofort zu ersehen, daß die Ableitung von $\psi_D$ bei $\varrho = 0$ verschwinden muß, dieses Verhalten hat aber nicht $\psi_{D_v}$. Eine einfache, wesentlich bessere Resultate liefernde Eigenfunktion konnte nicht gefunden werden — eine Gauß-Funktion für $\psi_D$ würde noch viel schlechtere Resultate liefern (vgl. Massey und Mohr, a. a. O.) —; eine bessere, aber dafür auch viel kompliziertere wurde deshalb nicht gesucht, weil ja die Eigenfunktionen des ${}^3_1\mathrm{T}$ und ${}^4_2\mathrm{He}$ aus solchen einfachen $\psi_{D_v}$ aufgebaut werden müssen, wenn überhaupt die Rechnung durchführbar sein soll. Nach der in der Einleitung beschriebenen Methode wurde die Rechnung mit $\psi_{D_v}$ durchgeführt; das Ergebnis ist:

$$-\alpha^2 \int \mathrm{grad}^2\, e^{-\beta\varrho}\, \mathrm{d}\tau + \eta\alpha^2 \int e^{-2\beta\varrho-\varrho}\, \mathrm{d}\tau = \varepsilon. \tag{5}$$

$\alpha$ wird aus der Normierungsbedingung bestimmt:

$$\int \psi^2_{D_v}\, \mathrm{d}\tau = 1 \quad \text{liefert} \quad \alpha^2 = \frac{1}{\pi}\beta^3,$$

so daß $\varepsilon$ wird:

$$\varepsilon = -\beta^2 + 8\eta \frac{\beta^3}{(2\beta+1)^3}. \tag{6}$$

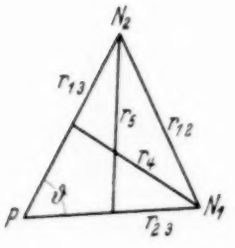
Diese Gleichung — zusammen mit der Maximumbestimmung für $E$: $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\beta} = 0$ — liefert bei Vorgabe der Potentialkonstanten die Bestimmungsgleichung für den Eigenwert oder gibt man umgekehrt diesen vor, eine Beziehung zwischen $a$ und $b$; einige Werte sind (in der Fig. 1 mit $D_{vari}$ bezeichnet):

| $\eta$ | $\beta$ | $\varepsilon$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|
| 3,0 | 0,56 | 0,1284 | 94,5 | 1,76 |
| 2,5 | 0,47 | 0,0632 | 160,3 | 2,50 |
| 2,3 | 0,43 | 0,0426 | 218,6 | 3,04 |
| 2,2 | 0,40 | 0,0330 | 270,0 | 3,46 |

Vergleicht man $D_{vari}$ mit $D_{exakt}$, so sieht man, daß die beiden Kurven sehr weit auseinanderliegen, daß also die Variationsrechnung ein ziemlich schlechtes Resultat liefert; man kann das verstehen, wenn man bedenkt, daß $\psi_{D_v}$ — neben dem falschen Verhalten am Nullpunkt — auch asymptotisch nur annähernd richtig ist, die exakte Lösung verschwindet im Unendlichen wie $\frac{1}{r}\, e^{-Kr}$, ihre Abfallskonstante ist also unabhängig vom Potential, die Abfallskonstante von $\psi_{D_v}$ ist aber eine Funktion von $a$ und $b$.

*II. Triton.* Das Triton ist aufgebaut aus einem Proton und zwei Neutronen, nur zwischen jenem und diesen beiden wirken nach unserer Annahme Kräfte.

Gleichung (B) lautet in diesem Falle:




$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2}+\frac{2}{r_{23}}\frac{\partial}{\partial r_{23}}+\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2}+\frac{2}{r_{13}}\frac{\partial}{\partial r_{13}}+\cos\vartheta\,\frac{\partial^2}{\partial r_{13}\,\partial r_{23}}\right.$$
$$+\frac{M}{\hbar^2}\left[-E_{\mathrm{T}}+a\,e^{-b r_{23}}P(23)\right.$$
$$\left.\left.+a\,e^{-b r_{13}}P(13)\right]\right\}\psi_{\mathrm{T}}=0, \tag{7}$$

oder nach Einführung der Abkürzungen:

$$\frac{M\,a}{\hbar^2\,b^2}=\eta,\ \frac{M\,E_{\mathrm{T}}}{\hbar^2\,b^2}=\varepsilon,\ b r_{23}=\varrho_1,\ b r_{13}=\varrho_2,\ b r_{12}=\varrho_3\ (b r_4=\varrho_4,\ b r_5=\varrho_5)$$

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial\varrho_1^2}+\frac{2}{\varrho_1}\frac{\partial}{\partial\varrho_1}+\frac{\partial^2}{\partial\varrho_2^2}+\frac{2}{\varrho_2}\frac{\partial}{\partial\varrho_2}\right.$$
$$\left.+\cos\vartheta\,\frac{\partial^2}{\partial\varrho_1\,\partial\varrho_2}+\left[-\varepsilon+\eta\left(e^{-\varrho_1}P(23)+e^{-\varrho_2}P(13)\right)\right]\right\}\psi_{\mathrm{T}}=0. \tag{8}$$

Die Rechnung soll durchgeführt werden mit drei Eigenfunktionen:

$$\psi_{\mathrm{T}_1}=\alpha\,e^{-\beta\varrho_1-\beta\varrho_2},$$
$$\psi_{\mathrm{T}_2}=A\left[e^{-\gamma^2\varrho_1^2-\gamma^2\varrho_2^2}+\alpha\,e^{-\beta^2\gamma^2\varrho_3^2}\left(e^{-\gamma^2\varrho_1^2}+e^{-\gamma^2\varrho_2^2}\right)\right],$$
$$\psi_{\mathrm{T}_3}=A\left[e^{-\gamma\varrho_1-\gamma\varrho_2}+\alpha\,e^{-\beta\gamma\varrho_3}\left(e^{-\gamma\varrho_1}+e^{-\gamma\varrho_2}\right)\right].$$

$\psi_{\mathrm{T}_1}$ ist die von Wigner und Feenberg benutzte. Die beiden anderen wurden aus folgenden Gründen gewählt:

Um ein gutes Resultat zu erzielen, ist $\psi_{\mathrm{T}_1}$ sicher zu einfach; denn, mit ihr rechnend, vernachlässigt man von vornherein alle $\cos\vartheta$-Glieder in der kinetischen Energie. Massey und Mohr (a. a. O.) zeigen, daß die Störungsenergie zweiter Näherung, wenn man in nullter Näherung $\psi_{\mathrm{T}}$ zu $\psi_{\mathrm{T}_1}$ annimmt, ungefähr gleich der Energie nullter Näherung werden kann. Rein anschaulich läßt sich dies auch so verstehen: Zeichnet man in dem von $r_{12}, r_{13}, r_{23}$ aufgespannten Raum die Flächen konstanter Dichte, so sind dies im Falle der Wigner-Feenbergschen Eigenfunktion Zylinderflächen, die auf der $r_{13}, r_{23}$-Ebene senkrecht stehen; die kinetische Energie wird hier verhältnismäßig klein sein $\left(\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}\equiv 0\right)$, die potentielle aber auch, weil durch die Forderung der Konstanz der Norm die Dichte in der Nähe des Koordinatenursprungs klein wird, nur von dieser hängt aber im

wesentlichen die potentielle Energie bei einem so schnell abfallenden Potential ab. Würde man andererseits eine Eigenfunktion vom Typus $\psi \sim e^{-(r_{12}+r_{13}+r_{23})}$, also eine in den Teilchenkoordinaten völlig symmetrische, wählen, so würden jetzt die Flächen konstanter Dichte Kugelflächen sein; dadurch würde zwar die Dichte für kleine $r_{ik}$ vergrößert werden, und damit auch die potentielle Energie, gleichzeitig aber auch die kinetische Energie, denn $\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \neq 0$, $\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} = \frac{\partial \psi}{\partial r_{13}} = \frac{\partial \psi}{\partial r_{23}}$. Einen Zwischenzustand dieser beiden Grenzfälle beschreibt $\psi_{T_2}$ und $\psi_{T_3}$. Die Niveauflächen beider sind im wesentlichen Kugelflächen, besitzen aber kegelförmige Ausstülpungen längs der einzelnen Koordinatenachsen.

$\psi_{T_2}$ wurde neben $\psi_{T_3}$ aus folgenden Gründen gewählt: Bei der Integration von (8) mit $\psi_{T_3}$ bleiben einige Integrale, die nicht exakt ausgerechnet werden konnten; um diesen Fehler abzuschätzen, wurde mit $\psi_{T_2}$ die Rechnung wiederholt. Ein weiterer Grund ist, daß die Rechnung für Helium $^4_2$He nur mit der Wignerschen Eigenfunktion durchgeführt werden konnte; durch Vergleich der durch Benutzung von $\psi_{T_2}$ und $\psi_{T_3}$ gewonnenen $a, b$-Kurven kann ein Maß dafür gewonnen werden, von welchem Einfluß das Ersetzen einer quadratischen Form der Abstände im Exponenten der Eigenfunktion durch eine lineare ist.

*IIa.* Des Zusammenhangs wegen sei zuerst die Feenbergsche Rechnung mit $\psi_{T_1}$ wiederholt.

$$\psi_{T_1} = \alpha \cdot e^{-\beta\varrho_1 - \beta\varrho_2}.$$

$\alpha$, aus der Normierungsbedingung bestimmt, gibt

$$\int \psi_{T_1}^2 \, d\tau = 1, \quad \alpha^2 = \frac{1}{\pi^2}\beta^6.$$

Die kinetische Energie wird:

$$\text{k. E.} = -2\alpha^2 \int \text{grad}^2 e^{-\beta\varrho_1 - \beta\varrho_2} \, d\tau = -2\beta^2,$$

die potentielle Energie ebenso

$$\text{p. E.} = 2\alpha^2 \eta \int e^{-(1+2\beta)\varrho_1 - \beta\varrho_2 - \beta\varrho_3} \, d\tau = \frac{(4\beta+1)^3 + \beta^2(2\beta+1)}{(3\beta+1)^6},$$

so daß

$$\varepsilon = -2\beta^2 + 16\beta^3 \cdot \eta \cdot \frac{(4\beta+1)^3 + \beta^2(2\beta+1)}{(3\beta+1)^6}. \tag{9}$$

Diese Gleichung liefert — mit der Maximalbedingung für $E$: $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} = 0$ — nach Vorgabe eines bestimmten $a$ und $b$ die Bestimmungsgleichung für $E$,

oder umgekehrt: Nach Vorgabe des experimentellen Wertes des tiefsten Eigenwertes, eine Beziehung für $a$ und $b$, einige Werte sind (in der Fig. 1 mit $T_1$ bezeichnet):

| $\eta$ | $\beta$ | $\varepsilon$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|
| 4,0 | 0,61 | 0,429 | 149 | 1,91 |
| 3,5 | 0,55 | 0,292 | 192 | 2,31 |
| 3,0 | 0,52 | 0,176 | 273 | 2,98 |
| 2,75 | 0,45 | 0,121 | 364 | 3,59 |

*IIb. Berechnung des Massendefektes mit* $\psi_{T_2}$:

$$\psi_{T_2} = A \cdot [e^{-\gamma^2 \varrho_1^2 - \gamma^2 \varrho_2^2} + \alpha\, e^{-\beta^2 \gamma^2 \varrho_3^2} (e^{-\gamma^2 \varrho_1^2} + e^{-\gamma^2 \varrho_2^2})].$$

$A$ wird wiederum aus der Normierungsbedingung bestimmt:

$$\int \psi_{T_2}^2 \, \mathrm{d}\tau = 1\,; \; A^{-2} = \int [e^{-\gamma^2 \varrho_1^2 - \gamma^2 \varrho_2^2} + \alpha\, e^{-\beta^2 \gamma^2 \varrho_3^2} (e^{-\gamma^2 \varrho_1^2} + e^{-\gamma^2 \varrho_2^2})]^2 \, \mathrm{d}\tau.$$

Die auftretenden Integrale werden am einfachsten in kartesischen Koordinaten ausgerechnet — dies ist die Erleichterung in der Ausrechnung der Integrale, die man durch Ersetzen einer linearen Form der $\varrho_i$ im Exponenten durch eine quadratische gewinnt.

Es ergibt sich:

$$A^{-2} = \frac{\pi^3}{\gamma^6}\left[\frac{1}{8} + \frac{4\alpha}{\sqrt{2+3\beta^2}^3} + 2\alpha^2\left(\frac{1}{8\beta^3} + \frac{1}{\sqrt{1+4\beta^2}^3}\right)\right] = \frac{\pi^3}{\gamma^6}\left[\frac{1}{8} + \alpha\, n_1 + \alpha^2 n_2\right].$$

Der Energieoperator wird ebenfalls in kartesische Koordinaten umgerechnet:

$$\frac{\partial^2}{\partial \varrho_1^2} + \frac{2}{\varrho_1}\frac{\partial}{\partial \varrho_1} + \frac{\partial^2}{\partial \varrho_2^2} + \frac{2}{\varrho_2}\frac{\partial}{\partial \varrho_2} + \cos\vartheta \frac{\partial^2}{\partial \varrho_1 \partial \varrho_2}$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1 \partial \zeta_2},$$

wobei $\varrho_1^2 = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2$ und $\varrho_2^2 = \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2$ ist.

Die kinetische Energie wird also:

$$\int \psi_{T_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \varrho_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varrho_2^2} + \frac{2}{\varrho_1}\frac{\partial}{\partial \varrho_1} + \frac{2}{\varrho_2}\frac{\partial}{\partial \varrho_2} + \cos\vartheta \frac{\partial^2}{\partial \varrho_1 \partial \varrho_2}\right] \psi_{T_2} \, \mathrm{d}\tau$$
$$= -6 \int \mathrm{grad}_{\xi_1}^2 \psi_{T_2} \, \mathrm{d}\tau - 3 \int \mathrm{grad}_{\xi_1} \psi_{T_2} \, \mathrm{grad}_{\xi_2} \psi_{T_2} \, \mathrm{d}\tau,$$

oder

$$\text{k.E.} = -\frac{\pi^3}{\gamma^4} \cdot A^2 \cdot \left[\frac{3}{4} + \alpha f_1(\beta) + \alpha^2 f_2(\beta)\right],$$

wobei

$$f_1(\beta) = 24 \cdot \frac{1+3\beta^2}{(2+3\beta^2)^{5/2}}; \quad f_2(\beta) = \frac{3}{4} \cdot \frac{1+\beta^2}{\beta^3} + 24\beta^2 \cdot \frac{1+\beta^2}{(1+4\beta^2)^{5/2}}$$

ist. Die potentionelle Energie ist:

$$\eta \int \psi_{T_2} [e^{-\varrho_1} P(23) + e^{-\varrho_2} P(13)] \psi_{T_2} \, d\tau = 2\eta A^2 \int \{e^{-\varrho_1 - 2\gamma^2\varrho_1^2 - \gamma^2\varrho_2^2 - \gamma^2\varrho_3^2}$$
$$+ 2\alpha [e^{-\varrho_1 - 2\gamma^2\varrho_1^2 - \gamma^2(1+\beta^2)\varrho_3^2} + e^{-\varrho_1 - \gamma^2\varrho_1^2 - \gamma^2\varrho_2^2 - \gamma^2(1+\beta^2)\varrho_3^2}]$$
$$+ \alpha^2 e^{-\varrho_1} [e^{-2\gamma^2\varrho_1^2 - \beta^2\gamma^2\varrho_2^2 - \beta^2\gamma^2\varrho_3^2} + 2e^{-\gamma^2\varrho_1^2 - (1+\beta^2)\gamma^2\varrho_2^2 - \beta^2\gamma^2\varrho_3^2}$$
$$+ e^{-(1+\beta^2)\gamma^2(\varrho_2^2+\varrho_3^2)}]\} \, d\tau = 2\eta A^2 [a + 2\alpha(b+c) + \alpha^2(d+2e+f)]. \quad (10a)$$

Das allgemeine Integral ist:

$$\int e^{-\alpha_1\varrho_1^2 - \alpha_2\varrho_2^2 - \alpha_3\varrho_3^2 - \varrho_1} \, d\tau = \frac{\pi^3}{(\alpha_2+\alpha_3)^{3/2}} \cdot F(p),$$

wobei

$$F(p) = \frac{1}{p^{3/2}} e^{\frac{1}{4p}} \left(1 + \frac{1}{2p}\right)\left[1 - \Phi\left(\frac{1}{2\sqrt{p}}\right)\right] - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{p^2}$$

und

$$p = \frac{\alpha_1\alpha_2 + \alpha_1\alpha_3 + \alpha_2\alpha_3}{\alpha_2+\alpha_3}, \qquad \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} \, dx$$

ist. Alle Integrale der Gleichung (10a) lassen sich durch dies eine ausdrücken, es werden:

1. das $\alpha$-freie Integral:

$$p_0 = 2{,}5\gamma^2, \qquad a = \frac{\pi^3}{\gamma^3} \frac{\sqrt{8}}{8} F(p_0);$$

2. die $\alpha$-linearen Integrale:

$$p_1 = 2\gamma^2, \qquad p_2 = \frac{3+\beta^2\cdot 2}{2+\beta^2}\gamma^2, \quad b+c = \frac{\pi^3}{\gamma^3}\left[\frac{F(p_1)}{(1+\beta^2)^{3/2}} + \frac{F(p_2)}{(2+\beta^2)^{3/2}}\right];$$

3. die $\alpha$-quadratischen Integrale:

$$p_3 = \frac{4+\beta^2}{2} \cdot \gamma^2, \quad p_4 = \frac{1+3\beta^2+\beta^4}{1+2\beta^2} \cdot \gamma^2, \quad p_5 = \frac{1+\beta^2}{2} \cdot \gamma^2$$

$$d + 2e + f = \frac{\pi^3}{\gamma^3} \cdot \left[\frac{F(p_3)}{\sqrt{8}\beta^3} + 2\frac{F(p_4)}{(1+2\beta^2)^{3/2}} + \frac{F(p_5)}{\sqrt{8}\cdot(1+\beta^2)^{3/2}}\right].$$

Also die gesamte potentielle Energie:

$$\text{p. E.} = \frac{2\eta A^2 \cdot \pi^3}{\gamma^3} [g_0 + \alpha g_1 + \alpha^2 g_2],$$

mit den Abkürzungen:

$$g_0 = \frac{1}{\sqrt{8}} F(p_0), \quad g_1 = 2\left[\frac{F(p_1)}{(1+\beta^2)^{3/2}} + \frac{F(p_2)}{(2+3\beta^2)^{3/2}}\right]$$

und

$$g_2 = \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{F(p_3)}{\beta^3} + 2\frac{F(p_4)}{(1+2\beta^2)^{3/2}} + \frac{F(p_5)}{\sqrt{8}\cdot(1+\beta^2)^{3/2}}.$$

Die Gesamtenergie des ${}^3_1\mathrm{T}$ wird somit:

$$\varepsilon = \frac{-\gamma^2\left[\frac{3}{4} + \alpha f_1 + \alpha^2 f_2\right] + 2\eta\gamma^3\left[g_0 + \alpha g_1 + \alpha^2 g_2\right]}{\frac{1}{8} + \alpha n_1 + \alpha^2 n_2}. \tag{10}$$

Von allen möglichen Werten von $\varepsilon - \varepsilon$ als Funktion von $\alpha, \beta, \gamma$ betrachtet — ist nun das maximale $\varepsilon$ zu suchen, die Bedingungen $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\alpha} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\beta} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma} = 0$ müssen also erfüllt werden; $\eta$ bleibt dabei als Parameter stehen. Da $E = \frac{\hbar^2 b^2 \varepsilon}{M}$ ist, gibt diese Gleichung für $\varepsilon$ wieder die Möglichkeit, die Beziehung zwischen $a$ und $b$ zu bestimmen, die zum experimentellen Wert von $E$ führt, da in $\varepsilon$ und $\eta$ nach Berücksichtigung der Maximalbedingungen nur mehr diese beiden Größen $a$ und $b$ als Unbekannte bleiben. Die numerische Ausrechnung erfolgte so: Ein bestimmter Wert für $\eta$ und einer für $\beta$ wurden vorgegeben; es bleibt $\varepsilon = \varepsilon(\alpha, \gamma)$ zu variieren, $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\alpha} = 0$ ist leicht zu bilden, man erhält eine quadratische Gleichung für $\alpha$; in diese Gleichung wurden dann verschiedene $\gamma$-Werte eingesetzt, die Gleichung nach $\alpha$ aufgelöst, mit diesem $\alpha$ und dem gegebenen $\gamma$ — immer mit den anfangs vorgegebenen $\eta$- und $\beta$-Werten — $\varepsilon$ berechnet. Geht man ein gewisses Intervall von $\gamma$ ($0{,}3 \leqq \gamma \leqq 0{,}8$) durch, so erhält man $\varepsilon$ als Funktion von $\alpha$ und $\gamma$, bei konstanten $\eta$ und $\beta$. Diese Funktion besitzt ein Maximum in Abhängigkeit von $\gamma$; $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\alpha} = 0$ ist ja bei dieser Rechenmethode immer erfüllt. Dieses Maximum wurde mit den zugehörigen $\alpha$- und $\gamma$-Werten graphisch bestimmt. Um nun das größtmögliche $\varepsilon$ zu finden, ist es noch notwendig, die $\beta$-Abhängigkeit des eben bestimmten Maximums zu bestimmen: Die Rechnung wurde daher mit demselben $\eta$, aber anderen $\beta$ wiederholt. Man erhält also schließlich eine Kurve $\varepsilon = \varepsilon(\beta)$, wobei die Bedingungen $\frac{\partial\varepsilon}{\partial\alpha} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\gamma} = 0$ erfüllt sind. Das Maximum dieser Kurve

$\varepsilon = \varepsilon(\beta)$, ebenso wie die zugehörigen $\alpha$- und $\gamma$-Werte, wurde graphisch bestimmt; das Ergebnis ist:

| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,0 | 0,63 | 0,82 | 0,82 | 0,47 | 101,6 | 1,58 |
| 3,5 | 0,432 | 0,81 | 0,81 | 0,44 | 130 | 1,90 |
| 3,0 | 0,24 | 0,81 | 0,80 | 0,40 | 200 | 2,55 |

In der Fig. 1 ist die mit diesen Werten gezeichnete Kurve mit $T_2$ bezeichnet.

*IIc. Berechnung des Massendefektes mit* $\psi_{T_3}$:

$$\psi_{T_3} = A \cdot [e^{-\gamma\varrho_1 - \gamma\varrho_2} + \alpha e^{-\beta\gamma\varrho_3}(e^{-\gamma\varrho_1} + e^{-\gamma\varrho_2})].$$

Alle bei der Ausrechnung mit $\psi_{T_3}$ auftretenden Integrale, mit Ausnahme einiger weniger, lassen sich — teils durch partielle Integration, teils durch Parameterdifferentation — auf folgende zwei Normalintegrale zurückführen:

Integral I:

$$4\pi \cdot \int e^{-\lambda\varrho_1 - \mu\varrho_2 - \nu\varrho_3} \mathrm{d}\varrho_1\, \varrho_2\, \mathrm{d}\varrho_2 \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi$$

$$= 16\pi^2 \left[\frac{1}{(\mu^2-\nu^2)(\lambda+\nu)} - \frac{2\nu}{(\mu^2-\nu^2)^2} \ln\frac{\lambda+\mu}{\lambda+\nu}\right].$$

Integral II:

$$4\pi \cdot \int e^{-\lambda\varrho_1 - \mu\varrho_2 - \nu\varrho_3}\, \varrho_1\, \mathrm{d}\varrho_1\, \varrho_2^2\, \mathrm{d}\varrho_2 \cos\vartheta \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi$$

$$= 32\pi^2 \cdot \frac{\nu}{(\mu^2-\nu^2)^3}\left[\frac{4\lambda^3(\mu-\nu)+6\lambda^2(\mu^2-\nu^2)+2\lambda[\mu^3-\nu^3+3\mu\nu(\mu-\nu)]+\mu^4-\nu^4}{(\lambda+\nu)^2(\lambda+\mu)^2} + 4\ln\frac{\lambda+\nu}{\lambda+\mu}\right].$$

Es wird also beispielsweise:

$$\int e^{-\lambda\varrho_1 - \mu\varrho_2 - \nu\varrho_3}\, \mathrm{d}\tau = -\frac{\partial^3}{\partial\lambda^2\,\partial\mu} I = 8\pi^2 \cdot 8 \cdot \frac{(\lambda+\mu+\nu)^3 + \mu\lambda\nu}{(\lambda+\mu)^3(\lambda+\nu)^3(\mu+\nu)^3}.$$

Drei Integrale der folgenden Form:

$$4\pi \cdot \int e^{-\lambda\varrho_1 - \mu\varrho_2 - \nu\varrho_3}\, \varrho_1\, \mathrm{d}\varrho_1\, \varrho_2\, \mathrm{d}\varrho_2 \cos\vartheta \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}\varphi$$

konnten nicht exakt ausgerechnet werden; ihr Wert wurde graphisch ermittelt. Es ist

$$\int e^{-\lambda\varrho_1 - \mu\varrho_2 - \nu\varrho_3}\, \varrho_1\, \varrho_2\, \mathrm{d}\varrho_1\, \mathrm{d}\varrho_2 \cos\vartheta \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{d}y \int e^{-\lambda\varrho_1 - (\mu+y)\varrho_2 - \nu\varrho_3} \cos\vartheta \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \varrho_1\, \mathrm{d}\varrho_1\, \varrho_2^2\, \mathrm{d}\varrho_2,$$

also wird

$$\int e^{-\lambda\varrho_1-\mu\varrho_2-\nu\varrho_3}\,\varrho_1\,\mathrm{d}\varrho_1\,\varrho_2\,\mathrm{d}\varrho_2\cos\vartheta\,\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta$$

$$= 4\nu\int_0^\infty \mathrm{d}y\,\frac{1}{[(\mu+y)^3-\nu^2]^3}\left\{\frac{4\lambda^3(\mu+y-\nu)+6\lambda^2[(\mu+y)^2-\nu^2]+2\lambda[(\mu+y)^3-\nu^3+3\nu(\mu+y)(\mu+y-\nu)+(\mu+y)^4-\nu^4}{(\lambda+\nu)^2\,(\mu+y+\lambda)^2}\right.$$

$$\left.+4\ln\frac{\lambda+\nu}{\lambda+\mu+y}\right\}.$$

Zuerst $A$ bestimmt, aus der Normierungsbedingung, gibt

$$\int\psi_{\mathrm{I}_3}^2\,\mathrm{d}\tau=1,\quad A^{-2}=\frac{8\pi^2}{\gamma^6}\cdot\left[\frac{1}{8}+\alpha\,n_1+\alpha^2\,n_2\right],$$

wobei

$$n_1=\frac{32}{27}\cdot\frac{(3+\beta)^3+2\beta}{(1+\beta)^3\,(2+\beta)^3}\quad\text{und}\quad n_2=\frac{1}{4\beta^3}+4\,\frac{4\,(1+\beta)^3+\beta}{(1+2\beta)^6}$$

ist.

Die potentielle Energie wird:

$$\text{p. E.}=2\eta A^2\cdot\int[e^{-\gamma\varrho_1-\gamma\varrho_2}+\alpha\,e^{-\beta\gamma\varrho_3}\,(e^{-\gamma\varrho_1}+e^{-\gamma\varrho_2})]\,e^{-\varrho_1}$$

$$\cdot[e^{-\gamma\varrho_1-\gamma\varrho_3}+\alpha\,e^{-\beta\gamma\varrho_2}\,(e^{-\gamma\varrho_1}+e^{-\gamma\varrho_3})]\cdot 4\pi\cdot\varrho_1^2\,\mathrm{d}\varrho_1\,\varrho_2^2\,\mathrm{d}\varrho_2\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi.$$

Also

$$\text{p. E.}=\frac{\eta}{\gamma^3}\cdot A^2\cdot\pi^2\cdot 8\,[g_0+\alpha\,g_1+\alpha^2\,g_2],$$

wobei

$$g_0=2\,\frac{(4\gamma+1)^3+\gamma^2\,(2\gamma+1)}{(1+3\gamma)^6},$$

$$g_1=32\left\{\frac{1}{(1+2\gamma)^3\,(1+\beta)^3}+\frac{[\gamma\,(3+\beta)+1]^3+\gamma^2\,(1+\beta)\,(1+\gamma)}{(1+2\gamma)^3\,(2+\beta)^3\,[\gamma\,(2+\beta)+1]^3}\right\}$$

und

$$g_2=\frac{2}{\beta^3}\cdot\frac{[2\gamma\,(1+\beta)+1]^3+\beta^2\gamma^2\,(1+2\gamma)}{[\gamma\,(2+\beta)+1]^6}$$

$$+16\left\{2\,\frac{[2\gamma\,(1+\beta)+1]^3+\beta\,(1+\beta)\,(1+\gamma)\,\gamma^2}{[\gamma\,(2+\beta)+1]^3\,(1+2\beta)^3\,[\gamma\,(1+\beta)+1]^3}\right.$$

$$\left.+\frac{[2\gamma\,(1+\beta)+1]^3+\gamma^2\,(1+\beta)^2}{8\,(1+\beta)^3\,[2\gamma\,(1+\beta)+1]^3}\right\}$$

ist. Die Ausrechnung der kinetischen Energie ergibt:

$$\text{k. E.}=-\frac{8\pi^2\cdot A^2}{\gamma^4}\cdot\left[\frac{1}{4}+\alpha\,f_1+\alpha^2\,f_2\right],$$

wobei

$$f_1 = \frac{32}{9} \cdot \frac{9 + 17\beta + 9\beta^2 + \beta^3}{(1+\beta)^3 (2+\beta)^3}$$

$$+ 16 \frac{\beta}{(1-\beta^2)^3} \left[ \frac{61 - 20\beta - 36\beta^2 - 4\beta^3 - \beta^4}{9(2+\beta)^2} + 4 \ln \frac{2+\beta}{3} \right] - 32\beta \varphi_1(\beta),$$

$$f_2 = \frac{1+\beta^2}{4\beta^3} + 4\beta \frac{5 + 16\beta + 17\beta^2 + 12\beta^3 + 4\beta^4}{(1+2\beta)^6}$$

$$+ \frac{1}{4} \frac{\beta}{(1-\beta^2)^3} \left( \frac{1-\beta^4}{\beta^2} + 4 \ln \beta \right) - 32\beta [\varphi_2(\beta) + \varphi_3(\beta)]$$

$$+ \frac{16\beta}{(1-4\beta^2)^3} \left[ \frac{13 + 4\beta - 48\beta^2 - 16\beta^3 - 16\beta^4}{4(1+\beta)^2} + 4 \ln \frac{1+2\beta}{2} \right].$$

$\varphi_1(\beta)$, $\varphi_2(\beta)$ und $\varphi_3(\beta)$ sind dabei die Werte der nicht exakt ausrechenbaren Integrale.

Die gesamte Energie des Tritons mit $\psi_{T_3}$ wird damit:

$$\varepsilon = -\text{k. E.} + \text{p. E.} = \frac{-\gamma^2 [\frac{1}{4} + \alpha f_1 + \alpha^2 f_2] + \eta\gamma^3 [g_0 + \alpha g_1 + \alpha^2 g_2]}{0{,}125 + \alpha n_1 + \alpha^2 n_2}. \quad (11)$$

Die Auswertung dieser Gleichung erfolgte genau nach dem in der Rechnung mit $\psi_{T_2}$ beschriebenen Verfahren; das Ergebnis für einige Werte von $\eta$ ist:

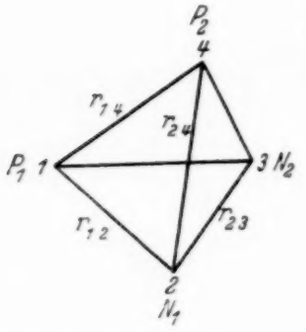
| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,0 | 0,309 | 0,662 | 0,60 | 0,67 | 155,2 | 2,25 |
| 2,75 | 0,233 | 0,698 | 0,78 | 0,623 | 189,0 | 2,59 |
| 2,50 | 0,1625 | 0,730 | 0,76 | 0,590 | 246 | 3,10 |

Die mit diesen Werten gezeichnete Kurve ist in Fig. 1 mit $T_3$ bezeichnet.

Vergleicht man nun die drei Tritonkurven $T_1$, $T_2$ und $T_3$, so sieht man, in wie starkem Maße die Diskrepanz zwischen der $D_{vari}$ und der $T_1$-Kurve durch die Wahl besserer Eigenfunktionen verringert wird. Für $\eta = 3$ gibt $\psi_{T_1}$ ein $\varepsilon = 0{,}176$, gegen $\varepsilon$, mit $\psi_{T_3}$ gewonnen, $\varepsilon = 0{,}309$; also durch das Ersetzen von $\psi_{T_1}$ durch $\psi_{T_3}$ wird der Eigenwert fast verdoppelt. Vergleicht man $T_2$ und $T_3$, so sieht man, von welch großem Einfluß das Ersetzen einer quadratischen Form der $\varrho_i$ im Exponenten der Eigenfunktion durch eine lineare ist, wie stark also das Ergebnis von dem asymptotischen Verhalten der Eigenfunktion — denn darin unterscheiden sich ja vor allem die beiden Typen — abhängt.

*III. Helium. Modell*: Zwei Neutronen und zwei Protonen bilden das He. Es wirken nur Kräfte zwischen Neutronen und Protonen. Die Schrödinger-Gleichung — gleich in kartesischen Relativkoordinaten geschrieben,

denn auch hier sind die auftretenden Integrale viel leichter in diesen Koordinaten zu lösen — lautet gemäß (B):




$$\Big\{\frac{\partial^2}{\partial x_{12}^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_{13}^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_{14}^2}+\cdots+\frac{\partial^2}{\partial z_{14}^2}+\frac{\partial^2}{\partial x_{12}\,\partial x_{13}}$$
$$+\frac{\partial^2}{\partial x_{12}\,\partial x_{14}}+\frac{\partial^2}{\partial x_{13}\,\partial x_{14}}+\cdots+\frac{\partial^2}{\partial z_{13}\,\partial z_{14}}$$
$$-\varepsilon+\eta\left[e^{-\varrho_{12}}P(12)+e^{-\varrho_{13}}P(13)\right.$$
$$\left.+e^{-\varrho_{24}}P(24)+e^{-\varrho_{34}}P(34)\right]\Big\}\psi_{\mathrm{He}}=0, \quad (12)$$

dabei sind gleich die Abkürzungen:

$$\frac{ME}{\hbar^2 b^2}=\varepsilon, \quad \frac{Ma}{\hbar^2 b^2}=\eta, \quad bX_{ik}=x_{ik}, \quad br_{ik}=\varrho_{ik}$$

eingeführt worden.

Als Eigenfunktion wurde die von Wigner angegebene verwendet:

$$\psi_{\mathrm{He}}=A\cdot e^{-\alpha(\varrho_{12}^2+\varrho_{13}^2+\varrho_{24}^2+\varrho_{34}^2)-\beta(\varrho_{14}^2+\varrho_{23}^2)}.$$

Die Ausrechnung der Norm und der kinetischen Energie ist einfach, die auftretenden Integrale sind im wesentlichen Gaußsche Fehlerintegrale; das Ergebnis ist:

$$\int\psi_{\mathrm{He}}^2\,\mathrm{d}\tau=1 \quad \text{gibt} \quad A^{-2}=\frac{\pi^{9/2}}{2^{15/2}\alpha^{3/2}(\alpha+\beta)^3},$$

und die kinetische Energie wird:

$$\text{k. E.}=-6(2\alpha+\beta). \quad (13\,\mathrm{a})$$

Die potentielle Energie ist:

$$\text{p. E.}=\eta\int\psi_{\mathrm{He}}\left[e^{-\varrho_{12}}P(12)+e^{-\varrho_{13}}P(13)+e^{-\varrho_{24}}P(24)+e^{-\varrho_{34}}P(34)\right]\psi_{\mathrm{He}}\,\mathrm{d}\tau$$
$$=\eta A\int\psi_{\mathrm{He}}\left[e^{-\varrho_{12}-\alpha(\varrho_{12}^2+\varrho_{14}^2+\varrho_{23}^2+\varrho_{34}^2)-\beta(\varrho_{13}^2+\varrho_{24}^2)}\right.$$
$$+e^{-\varrho_{13}-\alpha(\varrho_{13}^2+\varrho_{14}^2+\varrho_{23}^2+\varrho_{24}^2)-\beta(\varrho_{12}^2+\varrho_{34}^2)}+e^{-\varrho_{24}-\alpha(\varrho_{13}^2+\varrho_{14}^2+\varrho_{23}^2+\varrho_{24}^2)-\beta(\varrho_{12}^2+\varrho_{34}^2)}$$
$$\left.+e^{-\varrho_{34}-\alpha(\varrho_{12}^2+\varrho_{14}^2+\varrho_{23}^2+\varrho_{34}^2)-\beta(\varrho_{13}^2+\varrho_{24}^2)}\right]\mathrm{d}\tau$$
$$=4\eta A^2\int e^{-2\alpha\varrho_{12}^2-\varrho_{12}-2\alpha\varrho_{34}^2-(\alpha+\beta)(\varrho_{13}^2+\varrho_{14}^2+\varrho_{23}^2+\varrho_{24}^2)}\,\mathrm{d}\tau,$$

nach Zusammenfassung gleicher Integrale. Führt man in diesem Integral alle Abstände, mit Ausnahme von $\varrho_{12}$, in deren kartesische Koordinaten über, so lassen sich alle Integrationen über diese leicht ausführen, übrig bleibt ein Integral über $\varrho_{12}$:

$$\text{p. E.}=4\eta A^2\cdot\frac{\pi^4}{2}\,\frac{1}{(\alpha+\beta)^{3/2}(3\alpha+\beta)^{3/2}}\cdot\int_0^\infty\varrho_{12}^2\,\mathrm{d}\varrho_{12}\,e^{-(3\alpha+\beta)\varrho_{12}^2-\varrho_{12}},$$

dies wird mit dem zuerst ausgerechneten Wert für $A$

$$\text{p. E.} = 64 \cdot \sqrt{2} \cdot \eta \sqrt{\frac{\alpha\,(\alpha+\beta)}{3\,\alpha+\beta}^3} \cdot F(p),$$

wobei $F(p)$ die schon bei der Rechnung mit $\psi_{T_2}$ eingeführte Funktion

$$F(p) = \frac{1}{p^{3/2}} \cdot e^{\frac{1}{4p}} \left(1 + \frac{1}{2p}\right)\left[1 - \Phi\left(\frac{1}{2\sqrt{p}}\right)\right] - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{p^2},$$

und $p = 3\alpha + \beta$ ist. Die Gesamtenergie des Heliums wird also:

$$\varepsilon = -6\alpha\,(2+\gamma) + 64\sqrt{2} \cdot \eta \left(\frac{1+\gamma}{3+\gamma}\right)^{3/2} \cdot \alpha^{3/2} F[\alpha\,(3+\gamma)], \qquad (13)$$

wobei $\beta = \alpha\gamma$ gesetzt wurde.

Aus dieser Gleichung wurde unter Berücksichtigung der Maximumsbedingungen $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma} = 0$ das maximale $\varepsilon$, als Funktion von $\alpha$ und $\gamma$ betrachtet, bestimmt, aus diesem $\varepsilon_{max}$ und dem gegebenen $\eta$-Wert, nach dem Einsetzen des experimentellen Wertes des $^4_2$He-Massendefekts folgende Werte für $a$ und $b$ berechnet:

| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| 3,5 | 1,30 | 0,115 |
| 3,0 | 0,882 | 0,098 |
| 2,5 | 0,482 | 0,090 |

| $\gamma$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|
| 0,60 | 145,6 | 2,01 |
| 0,55 | 184,0 | 2,44 |
| 0,525 | 281 | 2,30 |

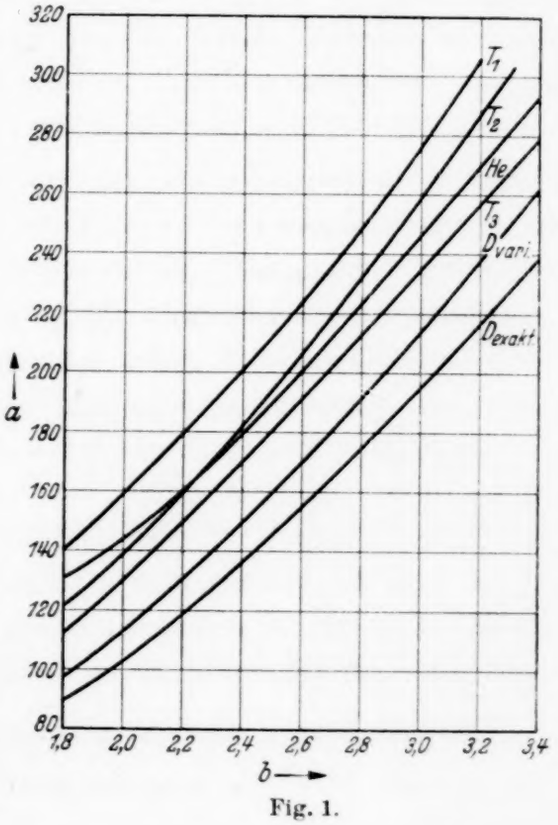


Fig. 1.

In Fig. 1 ist die zugehörige Kurve mit He bezeichnet. Vergleicht man nun die fünf $a$, $b$-Kurven $D_{vari}$, $T_1$, $T_2$, $T_3$ und He, so sieht man, daß das gewünschte Ziel — Berechnung der drei Massendefekte mit einem $a$, $b$-Wertepaar — nicht erreicht werden konnte. Aus der gegenseitigen Lage der Kurven läßt sich aber schließen, daß die Schuld an dieser Diskrepanz die schlechten

Eigenfunktionen haben, daß es nicht richtig erscheint, diese Diskrepanz zum Anlaß einer Einführung neuer Kernkräfte zu machen. Denn vergleicht man die T-Kurven untereinander, so sieht man, wieviel Energie durch das Ersetzen der $\psi_{T_1}$ durch $\psi_{T_3}$ gewonnen wird, dabei ist $\psi_{T_3}$ sicher noch eine sehr schlechte Eigenfunktion. Ein Vergleich von $T_2$ mit $T_3$ kann die Behauptung stützen, daß man eine viel besser passende He-Kurve dadurch gewinnen könnte, daß man die quadratische Form der Radien im Exponenten durch eine lineare ersetzt, was aber infolge der Integrationsschwierigkeiten nicht möglich ist.

*B. Rechnungen mit der Potentialfunktion:*

$$V(r_{ik}) = a e^{-b^2 r_{ik}^2} P(ik).$$

Da durch die Rechnung mit der Potentialfunktion $V(r_{ik}) = a e^{-b r_{ik}} P(ik)$ das gewünschte Ziel, Berechnung der drei Massendefekte, des Deuterons, Tritons und Heliums, mit einem Potentialkonstantenpaar nicht erreicht werden konnte, wurde die Rechnung mit dem abgeänderten Potential $V(r_{ik}) = a e^{-b^2 r_{ik}^2} P(ik)$ wiederholt. Dieses neue Potential erfüllt ebenso die eingangs erwähnte durch die experimentellen Tatsachen geforderte Bedingung des raschen Abfalls mit wachsendem $r$, es scheint, nach noch nicht veröffentlichten Rechnungen von v. Weizsaecker der Wirklichkeit besser zu entsprechen als $V(r_{ik}) = a e^{-b r_{ik}} P(ik)$. Weiter sollen nur die aus Gauß-Funktionen gebildeten Eigenfunktionen in die Variationsintegrale eingeführt werden, weil nur für solche Funktionen die Integrationen leicht ausgeführt werden können. Für große Abstände müssen die Eigenfunktionen vom Typus $e^{-\alpha r}$, wobei $\alpha$ durch den Eigenwert bestimmt ist, sein; bildet man andererseits Eigenfunktionen vom Typus $e^{-\alpha r^2}$, so ist die Grenzbedingung für $r = 0$, nämlich daß die Ableitung der Eigenfunktion bei $r = 0$ verschwindet, erfüllt, die jedoch bei der Wahl von Eigenfunktionen vom Typus $e^{-\alpha r}$ nicht erfüllt ist. Da das Potential sehr rasch abfällt, wird die Verbesserung der Eigenfunktionen für kleine $r$ der Verschlechterung (beides verursacht durch das Ersetzen der $r$ durch $r^2$ in den Exponenten der Eigenfunktionen) wohl teilweise die Waage halten.

Die Rechnungen sind ganz analog den unter *A* mit dem Potential $V(r_{ik}) = a e^{-b r_{ik}} P(ik)$ ausgeführten.

*I. Deuteron.* Die zu Gleichung (4) analoge Differentialgleichung lautet:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{2}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} - \varepsilon + \eta e^{-\varrho^2} \right\} \psi = 0, \tag{14}$$

mit den gleichen Abkürzungen für $\varepsilon$, $\eta$ und $\varrho$. Als Eigenfunktion wurde hier $\psi_D = \alpha e^{-\beta\varrho^2}$ angesetzt. Im Gegensatz zu der unter $A/\mathrm{Ib}$ gewählten Eigenfunktion $\psi_{D_r} = \alpha e^{-\beta\varrho}$, ist diese Funktion $\psi_D = \alpha e^{-\beta\varrho^2}$ für kleine $\varrho$ annähernd richtig, denn für $\varrho = 0$ wird $\frac{\partial \psi_D}{\partial r} = 0$, sie ist jedoch asymptotisch falsch.

Die Durchführung der Rechnung liefert den zu (6) analogen Ausdruck:

$$\varepsilon = -3\beta + \eta\left(\frac{2\beta}{1+2\beta}\right)^{3/2}. \tag{15}$$

$\alpha$ wurde dabei aus der Normierungsbedingung bestimmt:

$$\int \psi^2 \, \mathrm{d}\tau = 1 \cdots \alpha^2 = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/2}.$$

Nach der schon öfters geschilderten Methode wurden daraus folgende Werte für $a$ und $b$ bestimmt:

| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\beta$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|
| 4,6 | 0,173 | 0,364 | 107,9 | 1,513 |
| 4,4 | 0,111 | 0,335 | 160,5 | 1,886 |
| 4,2 | 0,063 | 0,300 | 270,0 | 2,50 |
| 4,0 | 0,020 | 0,267 | 800,0 | 4,42 |
| 3,89 | 0 | 0,250 | $\infty$ | $\infty$ |

Die mit diesen Werten gezeichnete Kurve ist in Fig. 2 mit D bezeichnet.

*II. Triton.* Als beste Eigenfunktion wurde im Falle der Annahme des Potentials $V(r_{ik}) = a e^{-b r_{ik}} P(ik) - \psi_{T_3}$ gefunden; man kann erwarten, daß auch hier die aus $\psi_{T_3}$ durch Ersetzen der $\varrho_{ik}$ durch $\varrho_{ik}^2$ gebildete Funktion die wirkliche Eigenfunktion des Tritons am besten approximiert. Mit der so gebildeten Eigenfunktion wurde die Rechnung durchgeführt.

$$\psi_T = A \cdot \left[e^{-\gamma^2 \varrho_1^2 - \gamma^2 \varrho_2^2} + \alpha e^{-\beta^2 \gamma^2 \varrho_3^2}\left(e^{-\gamma^2 \varrho_1^2} + e^{-\gamma^2 \varrho_2^2}\right)\right].$$

Gleichung (B) lautet — gleich in kartesischen Koordinaten geschrieben zwecks Erleichterung der Integrationen —

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_1 \partial \eta_2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1 \partial \zeta_2}\right.$$
$$\left. - \varepsilon + \eta\left[e^{-\varrho_1^2} P(23) + e^{-\varrho_2^2} P(13)\right]\right\} \psi = 0$$

mit den Abkürzungen:

$$b X_{12} = \xi_3 \ldots, \qquad b r_{12} = \varrho_3 \ldots,$$
$$b Y_{13} = \eta_2 \ldots, \qquad \frac{ME}{\hbar^2 b^2} = \varepsilon, \qquad \frac{Ma}{\hbar^2 b^2} = \eta.$$

*IIa.* Die Durchführung der Rechnung mit $\psi_T$ ergibt: Für die Norm:

$$A^{-2} = \frac{\pi^3}{\gamma^6}\left[\frac{1}{8} + \alpha n_1 + \alpha^2 n_2\right], \quad n_1 = \frac{4}{(2+3\beta^2)^{3/2}}, \quad n_2 = \frac{1}{4\beta^3} + \frac{2}{(1+4\beta^2)^{3/2}}.$$

Für die potentielle Energie:

$$\text{p. E.} = \eta \int \psi_T [e^{-\varrho_1^2} P(23) + e^{-\varrho_2^2} P(13)] \psi_T \, d\tau$$
$$= 2\eta A^2 \frac{\pi^3}{\gamma^3}[g_0 + \alpha g_1 + \alpha^2 g_2],$$

wobei:

$$g_0 = \frac{1}{(2+5\gamma^2)^{3/2}}, \quad g_1 = 2\left[\frac{1}{(1+\beta^2)(1+2\gamma^2)^{3/2}} + \frac{1}{[2+\beta^2+(3+\beta^2)\gamma^2]^{3/2}}\right],$$

$$g_2 = \frac{1}{\beta^3[2+(4+\beta^2)\gamma^2]^{3/2}} + \frac{2}{[1+2\beta^2+(1+3\beta^2+\beta^4)]^{3/2}} + \frac{1}{[2(1+\beta^2)+\gamma^2(1+\beta)^2]^{3/2}}$$

ist.

Für die kinetische Energie:

$$\text{k. E.} = -\frac{A^2\pi^3}{\gamma^4} \cdot \left[\frac{3}{4} + \alpha f_1 + \alpha^2 f_2\right],$$

wobei:

$$f_1 = 24 \cdot \frac{1+3\beta^2}{(2+3\beta^2)^{5/2}}, \qquad f_2 = \frac{3}{4}\,\frac{1+\beta^2}{\beta^3} + 24\beta^2\,\frac{1+\beta^2}{(1+4\beta^2)^{5/2}}.$$

Mit diesen Einzelgliedern wird die Gesamtenergie:

$$\varepsilon = \frac{-\gamma^2(0{,}75 + \alpha f_1 + \alpha^2 f_2) + 2\eta\gamma^3(g_0 + \alpha g_1 + \alpha^2 g_2)}{0{,}125 + \alpha n_1 + \alpha^2 n_2}. \qquad (16)$$

Genau so, wie im Falle *A*/IIb wurde auch hier das maximale $\varepsilon$ graphisch als Funktion der Parameter $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bestimmt: die daraus nach Einsetzen des experimentellen Wertes für den Massendefekt des Tritons bestimmten Werte von $a$ und $b$ sind:

| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,97 | 1,01 | 0,80 | 0,80 | 82,5 | 1,27 |
| 4,5 | 0,58 | 0,85 | 0,795 | 0,69 | 125 | 1,65 |
| 4,0 | 0,27 | 0,81 | 0,79 | 0,66 | 237 | 2,40 |
| 3,4 | 0 | 0,77 | 0,78 | 0,60 | $\infty$ | $\infty$ |

Die entsprechende Kurve ist in Fig. 2 mit T bezeichnet.

*IIb.* Die Berechnung des Massendefekts des Tritons wurde auch mit folgender von v. d. Waerden vorgeschlagenen Eigenfunktion

$$\psi_{T_1} = A \cdot [e^{-\alpha \varrho_1^2 - \beta \varrho_5^2} + e^{-\alpha \varrho_2^2 - \beta \varrho_4^2}]$$

(zur Definition der $\varrho_4$, $\varrho_5$ siehe Figur auf S. 410) durchgeführt.

Während $\psi_T$ das Triton als fast symmetrisch in den drei Teilchen beschreibt — die Unsymmetrie kommt nur dadurch zustande, daß $\alpha \neq 1$, $\beta \neq 1$ — entspricht $\psi_{T_1}$ einem Modell des Tritons, bei dem jeweils ein Neutron an das Proton fester gebunden ist als das andere; denn in $\psi_{T_1}$ kann jeder Summand aufgefaßt werden als das Produkt einer Eigenfunktion des Deuterons multipliziert mit einer Eigenfunktion, die die Bewegung des anderen Neutrons relativ zum Schwerpunkt des Deuterons beschreibt.

Die Durchführung der Rechnung mit dieser Eigenfunktion liefert für die Norm

$$A^{-2} = \frac{2\pi^3}{\alpha^3} n(\gamma),$$

wobei $\beta = \alpha \cdot \gamma$ gesetzt wurde, und $n(\gamma) = \dfrac{1}{8\gamma^{3/2}} + \dfrac{1}{(1 + \frac{5}{2}\gamma + \frac{9}{16}\gamma^2)^{3/2}}$ ist; für die kinetische Energie

$$\text{k.E.} = -\frac{3}{2}\alpha \cdot \frac{K(\gamma)}{n(\gamma)},$$

wobei

$$K(\gamma) = (4 + 3\gamma)\left[\frac{1}{16\gamma^{3/2}} + \frac{2\gamma}{(1 + \frac{5}{2}\gamma + \frac{9}{16}\gamma^2)^{5/2}}\right]$$

ist, und für die potentielle Energie

$$\text{p.E.} = \eta \sqrt{\alpha^{-3}} \frac{p(\alpha, \gamma)}{n(\gamma)},$$

wobei

$$p(\alpha,\gamma) = \frac{1}{\gamma^{3/2}(2+4\alpha)^{3/2}} + \frac{2}{[1+\frac{5}{4}\gamma+\alpha(1+\frac{5}{2}\gamma+\frac{9}{16}\gamma^2)]^{3/2}} + \frac{1}{[2+\frac{1}{2}\gamma+\alpha(1+\frac{5}{2}\gamma+\frac{9}{16}\gamma^2)]^{3/2}}$$

ist. Mit diesen Werten für die einzelnen Energien wird die Gesamtenergie

$$\varepsilon = -\frac{3}{2}\alpha\frac{K(\gamma)}{n(\gamma)} + \eta\sqrt{\alpha^{-3}} \cdot \frac{p(\alpha,\gamma)}{n(\gamma)}. \tag{17}$$

Diese Gleichung gibt wiederum eine Beziehung zwischen $a$ und $b$ nach Berücksichtigung der Maximalbedingungen $\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} = \dfrac{\partial \varepsilon}{\partial \gamma} = 0$ und Einsetzen des

experimentellen Wertes für den Massendefekt. Einige Werte sind (die zugehörige Kurve ist mit $T_1$ bezeichnet):

| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,0 | 0,761 | 0,575 | 0,52 | 105 | 1,43 |
| 4,75 | 0,622 | 0,525 | 0,50 | 122,2 | 1,58 |
| 4,50 | 0,482 | 0,51 | 0,46 | 149,3 | 1,80 |
| 4,00 | 0,243 | 0,45 | 0,38 | 263 | 2,54 |

Vergleicht man die beiden Tritonkurven, so sieht man, daß $T_1$ immer höher liegt als T, daß es also besser ist, eine in den drei Teilchen möglichst symmetrische Eigenfunktion zu wählen.

*III. Helium.* Da die Eigenfunktion des Heliums wieder durch die Wignersche Funktion approximiert wird, ändert sich bei der Berechnung nur der Ausdruck für die potentielle Energie, verglichen mit der Rechnung mit dem Potential $V(r_{ik}) = ae^{-br_{ik}}P(ik)$ — vgl. *A/III.*, S. 418 —. Unter der Annahme des Potentials $V \sim ae^{-b^2 r_{ik}^2}$ ist auch sie leicht ausrechenbar; es ergibt sich der Wert:

$$\text{p.E.} = 64 \cdot \sqrt{2} \cdot \eta \sqrt[3]{\frac{\alpha(\alpha+\beta)}{(3\alpha+\beta)(3\alpha+\beta+1)}}, \tag{18a}$$

so daß jetzt die Gesamtenergie — mit (13a) und (18a) — wird:

$$\varepsilon = -6\alpha(2+\gamma) + 64 \cdot \sqrt{2} \cdot \eta \sqrt[3]{\frac{1+\gamma}{3+\gamma}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\alpha}{(3+\gamma)\alpha+1}}, \tag{18}$$

und daraus folgt wiederum eine Beziehung zwischen den Potentialkonstanten $a$ und $b$, einige Werte sind (die zugehörige Funktion ist in Fig. 2 mit He bezeichnet):

| $\eta$ | $\varepsilon$ | $\alpha$ | $\gamma$ | $a$ | $b$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4,75 | 2,292 | 0,331 | 0,575 | 112 | 1,52 |
| 4,50 | 1,951 | 0,309 | 0,583 | 124,6 | 1,64 |
| 4,25 | 1,58 | 0,286 | 0,59 | 146 | 1,83 |
| 2,88 | 0,0 | 0,139 | 0,595 | $\infty$ | $\infty$ |

Vergleicht man die drei Kurven in Fig. 2, so sieht man, daß es wohl möglich ist, die drei Massendefekte des Deuterons, Tritons und Heliums, gemäß ihren experimentellen Werten durch ein einziges Wertepaar der Potentialkonstanten zu bestimmen.

Die hier zur Ausführung des Variationsverfahrens vorgegebenen Eigenfunktionen approximieren also in gewisser Näherung in dem Schnittpunktswertebereich für $a$ und $b$ die exakten Eigenfunktionen gut; wenn das Potential zur $\delta$-Funktion entartet, ist ihr Verhalten jedoch falsch; man sollte

erwarten, daß auch in diesem Grenzfalle die Eigenfunktionen vom Typus $e^{-\alpha r}$ oder $e^{-\alpha r^2}$ mit endlicher Abfallskonstante $\alpha$ sein würden (vgl. Eigenfunktion des Deuterons in diesem Grenzfall $\psi_\infty = \frac{1}{r} e^{-\alpha r}$, S. 408), $\psi_D$, $\psi_T$ und $\psi_{He}$ entarten aber zu einer $\delta$-Funktion, da ihre Abfallskonstanten

($\gamma \cdot \varrho = \gamma b \cdot r$ = Abfallskonstante $\cdot\, r$)

gegen $\infty$ streben.

Die Werte für die Eigenfunktionskonstanten für die Schnittpunktswerte

$$a = 122\ \text{cm}^2,\quad b = 1{,}61 \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^{-1}$$

sind: für das Deuteron:

$$\psi_D = n_D^{1/2}\, e^{-c_D^2 r^2}$$
$$c_D = 0{,}97, \quad n_D = 0{,}462;$$

für das Triton:

$$\psi_T = n_T^{1/2} \left(e^{-c_T^2 r_{23}^2 - c_T^2 r_{13}^2} + \alpha_T e^{-d_T^2 c_T^2 r_{12}^2} \left[\left(e^{-c_T^2 r_{13}^2} + e^{-c_T^2 r_{23}^2}\right)\right],\right.$$

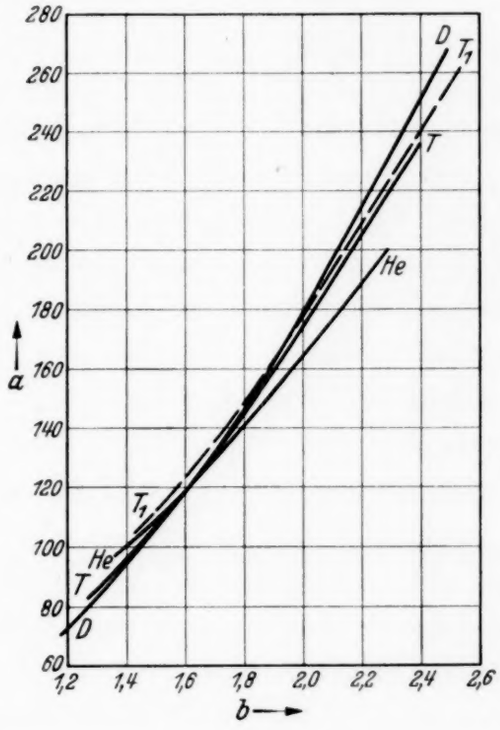


Fig. 2.

$$d_T = 0{,}80, \quad \alpha_T = 0{,}86, \quad c_T = 1{,}13, \quad n_T = 0{,}058;$$

für das Helium:

$$\psi_{He} = n_{He}^{1/2}\, e^{-c_{He}^2 (r_{12}^2 + r_{13}^2 + r_{24}^2 + r_{34}^2) - d_{He}^2 (r_{14}^2 + r_{23}^2)},$$
$$c_{He} = 0{,}91, \quad d_{He} = 0{,}691, \quad n_{He} = 3{,}7.$$

Definiert man den Radius eines Kerns durch den Mittelwert des Abstands einer Partikel vom Schwerpunkt des Kernes, dann erhält man folgende Werte:

| Deuteron | Triton | Helium |
|---|---|---|
| 0,406 | 0,541 | 0,463 |
| oder $1{,}15 \cdot 10^{-13}$ | $1{,}54 \cdot 10^{-13}$ | $1{,}31 \cdot 10^{-13}$ cm |

*Zweiter Teil. Anwendung der erhaltenen Resultate.*

Berücksichtigt man, daß durch die experimentelle Ungenauigkeit der Massendefekte, veranlaßt vor allem durch die große Ungenauigkeit der Neutronmasse, jede $a = a(b)$-Kurve als dünnes Band gezeichnet werden

müßte, daß also nicht nur ein Schnittpunktswertepaar für $a$ und $b$, sondern ein Bereich zugelassen werden muß — der experimentelle Massendefekt des Tritons ist $16{,}5 \pm 1{,}4\, mc^2$ also bei $b = 1{,}6$; $\Delta a \sim \pm 10$ (so breit dürfen aber die einzelnen Kurven nicht gezogen werden, denn durch Veränderung beispielsweise der Neutronmasse werden ja die Massendefekte aller drei Teilchen im gleichen Sinne verändert) —, dann erscheint es gut, die erhaltenen Eigenfunktionen durch Berechnung anderer bekannter Daten zu prüfen. Dies soll speziell für die Tritoneigenfunktion geschehen.

*I. Berechnung des Energieunterschieds zwischen* ${}^3_1\mathrm{T}$ *und* ${}^3_2\mathrm{He}$. In dieser Arbeit wurde immer die Annahme gemacht, daß es genügt, die Neutron-Proton Austauschkraft zu berücksichtigen, will man das Verhalten der Kerne beschreiben. In dieser Näherung wird ${}^3_1\mathrm{T}$ und ${}^3_2\mathrm{He}$ identisch; in nächster Näherung kommt dann zu dieser Kraft die Coulombsche Abstoßung der beiden Protonen im ${}^3_2\mathrm{He}$ hinzu: Da diese Kraft klein ist gegen jene, wird der Energieunterschied nach der allgemeinen Störungstheorie gegeben sein durch $\Delta E = \int V \psi_{\mathrm{T}}^2 \mathrm{d}\tau$, wobei $\psi_{\mathrm{T}}$ die ungestörte Eigenfunktion, also die des Tritons, und $V = \dfrac{e^2}{r_{12}}$ ($r_{12}$: Abstand der beiden Neutronen) ist. Daß das Coulombsche Gesetz nicht bis zu beliebig kleinen Abständen herab gilt, wurde hier nicht berücksichtigt, denn durch die Einführung einer vorderhand willkürlichen Abänderung wird ein Schluß von $\Delta E$ auf die Güte der Eigenfunktion unmöglich. Also:

$$\Delta E = e^2 \cdot n_{\mathrm{T}} \int \frac{\mathrm{d}\tau}{r_{12}} \left[ e^{-c_{\mathrm{T}}^2 r_{13}^2} - c_{\mathrm{T}}^2 r_{23}^2 + \alpha_{\mathrm{T}} e^{-d_{\mathrm{T}}^2 c_{\mathrm{T}}^2 r_{12}^2} \left( e^{-c_{\mathrm{T}}^2 r_{13}^2} + e^{-c_{\mathrm{T}}^2 r_{23}^2} \right) \right]^2$$

setzt man die für $a = 122$, $b = 1{,}61$ bestimmten Werte der Eigenfunktionsparameter $c_{\mathrm{T}}$, $d_{\mathrm{T}}$, $\alpha_{\mathrm{T}}$ ein, so ergibt sich nach Ausführung der Integration $\Delta E = 1{,}46\, mc^2$, im Gegensatz zu dem aus der Gleichung $(M_{{}^3_2\mathrm{He}} - M_{\mathrm{T}} - M_{\mathrm{P}} + M_{\mathrm{N}})\, c^2 = \Delta E$ mit den Betheschen Massenwerten folgenden Wert $\Delta E = (0{,}9 \pm 0{,}6)\, mc^2$.

*II.* Die Übereinstimmung des errechneten und beobachteten Wertes ist gut, sie gibt jedoch infolge der großen experimentellen Ungenauigkeit keine scharfe Aussage über die Güte der Eigenfunktion des ${}^3_1\mathrm{T}$; deshalb wurde der Wirkungsquerschnitt des von Lauritsen, Crane und anderen[1][2][3], Dee[4] und von Oliphant, Harteck und Rutherford beobachteten Stoßprozesses von Deuteronen auf Deuteronen berechnet.

[1]) C. C. Lauritsen u. H. R. Crane, Phys. Rev. **45**, 550, 1934. — [2]) E. O. Lawrence u. M. S. Livingstone, ebenda **45**, 220, 1934. — [3]) G. N. Lewis, M. S. Livingstone, M. C. Henderson, E. O. Lawrence, ebenda **45**, 242, 1934. — [4]) P. I. Dee, Nature **133**, 564, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 623, 1934.

Die Reaktionsgleichung dieses Prozesses lautet:

$$ {}^{2}_{1}\mathrm{D} + {}^{2}_{1}\mathrm{D} \rightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{T} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} $$

und die zugehörige Energiegleichung:

$$ \text{kin. E.}_{\mathrm{D}_1} + \text{kin. E.}_{\mathrm{D}_2} + 8 \cdot mc^2 = \text{kin. E.}_{\mathrm{T}} + \text{kin. E.}_{\mathrm{P}}; $$

man sieht, daß der Prozeß ein stark exotherner ist, ${}^{3}_{1}\mathrm{T}$ und ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ gewinnen ihre kinetischen Energien im wesentlichen aus der frei werdenden Bindungsenergie des Tritons, die Übergangswahrscheinlichkeit wird also schon für relativ kleine Energien des stoßenden Deuterons groß sein; nur für diesen Fall wurde die Rechnung durchgeführt. Diese Spezialisierung bedingt jedoch eine leichte Komplikation der Rechnung, denn bei kleinen Energien wird es nicht zulässig sein, für die Eigenfunktion des stoßenden Teilchens eine ebene Welle anzusetzen. Das stoßende Deuteron muß ja gegen den Coulomb-Berg des anderen Deuterons anlaufen, die Eigenfunktion wird dadurch von sehr großen Entfernungen an bis zu der sehr kleinen, an der die Neutron-Proton-Kraft zu wirken beginnt, wesentlich verformt. Für das stoßende Deuteron wurde daher die aus der strengen Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Coulomb-Feld folgende Eigenfunktion angesetzt. Für das auslaufende Triton und Proton ist dies nicht notwendig, da deren Energien wesentlich größer sind, die Gamow-Faktoren in ihren Eigenfunktionen ungefähr 1 werden. Nicht berücksichtigt wurde aber der von Oppenheimer und Phillips[1]) diskutierte Effekt der Auseinanderzerrung des Deuterons, verursacht durch die Abstoßung des Protons in ihm von einem geladenen Teilchen, da dieser Effekt sicher erst in höherer Näherung von Bedeutung sein wird.

Zuerst sei kurz die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung mit Coulomb-Potential abgeleitet: Die Schrödinger-Gleichung für die Schwerpunktsbewegung der beiden Deuteronen lautet:

$$ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2M}{\hbar^2}\left[E - \frac{e^2}{r}\right]\psi = 0, \tag{19} $$

wobei $M$ die Protonenmasse und $E$ die halbe Stoßenergie $= \frac{1}{2}E_0$ (es muß ja im Relativkoordinatensystem gerechnet werden) ist. Mit den Abkürzungen

$$ \frac{ME_0}{\hbar^2} = K^2, \quad \alpha = \frac{Me^2}{\hbar^2 K} \quad \text{und} \quad r = \frac{iz}{2K} $$

wird

$$ \psi = e^{iKr} F(1 + 2i\alpha, 2; z). \tag{20} $$

---

[1]) J. R. Oppenheimer u. M. Phillips, Phys. Rev. **48**, 500, 1935.

$F(a, b, x)$ ist die konfluente Form der hypergeometrischen Reihe. Aus den bekannten Formeln für die asymptotischen Darstellungen der $F(a, b, x)$ findet man leicht

$$\psi_{r\to\infty} = c e^{\pi\alpha/2} \frac{\sin[Kr - \alpha \ln 2Kr - \arg\Gamma(1-i\alpha)]}{|\Gamma(1-i\alpha)|\cdot Kr} \rightleftarrows \psi_{r\to 0}$$
$$= c\cdot e^{iKr}[1-(1+i\alpha)Kr \pm \ldots],$$

$c$ soll durch die Bedingung bestimmt werden, daß $\psi_{r\to\infty}$ im „Strommaß" — pro Sekunden und cm² ein Teilchen — normiert sei, so daß die Verknüpfung von $\psi_\infty$ und $\psi_0$ lautet:

$$\psi_\infty = \sqrt{\frac{M}{\hbar K}} \cdot \frac{\sin[Kr - \alpha \ln 2Kr - \arg\Gamma(1-i\alpha)]}{Kr} \rightleftarrows \sqrt{\frac{M}{\hbar\cdot K}}$$
$$\cdot \sqrt{\frac{2\pi\alpha}{e^{2\pi\alpha}-1}} \cdot e^{iKr}[1-(1+i\alpha)Kr \pm \cdots] = \psi_0.$$

Dieser Ausdruck für $\psi_0$ läßt sich noch wesentlich vereinfachen, wenn man berücksichtigt, daß die Neutron-Proton-Kraft nur auf Entfernungen $r \sim \frac{1}{b}$ wirkt; $Kr$ wird dann

$$Kr \leqq \frac{K}{b} = \sqrt{\frac{ME}{\hbar^2 b^2}} = \sqrt{\frac{Ma}{\hbar^2 b^2}} \cdot \sqrt{\frac{E}{a}} = 2{,}14\sqrt{\frac{E}{a}}$$

mit den oben gegebenen Werten für $a$ und $b$. $Kr$ wird also für Stoßenergien $E \ll \frac{1}{4} a$ —, d. h. $E \ll 30\, mc^2$; diese Bedingung ist aber bei allen experimentellen Untersuchungen erfüllt, Dee verwendet z. B. bei seinen Untersuchungen Deuteronen mit Energien $\sim 0{,}3\, mc^2$ — sehr klein, $e^{iKr}[1-(1+i\alpha)Kr \pm \ldots]$ kann durch 1 ersetzt werden. $\psi_0$ wird also endgültig: $\psi_0 = \left[\frac{M}{\hbar K}\cdot\frac{2\pi\alpha}{e^{2\pi\alpha}-1}\right]^{1/2}$.

Für die einzelnen Eigenfunktionen wurden folgende Ausdrücke angesetzt:

1. Stoßendes ${}^2_1\mathrm{D}$:

$$\psi_{D_1} = \psi_0 \cdot n_D^{1/2}\, e^{-c_D^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_2|^2},$$

2. Gestoßenes ${}^2_1\mathrm{D}$:

$$\psi_{D_2} = V^{-1/2}\cdot n_D^{1/2}\, e^{-c_D^2|\mathfrak{r}_3-\mathfrak{r}_4|^2},$$

3. Triton:

$$\psi_T = V^{-1/2}\cdot n_T^{1/2}\, e^{i\left(K_T\frac{\mathfrak{r}_1+\mathfrak{r}_2+\mathfrak{r}_4}{3}\right)} \varphi_T(\mathfrak{r}_1\,\mathfrak{r}_2\,\mathfrak{r}_4),$$

wobei:

$$\varphi_T = e^{-c_T^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_2|^2 - c_T^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_4|^2}$$
$$+\alpha_T e^{-d_T^2 c_T^2|\mathfrak{r}_2-\mathfrak{r}_4|^2}\left(e^{-c_T^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_2|^2}+e^{-c_T^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_4|^2}\right),$$

4. Proton:

$$\psi_{\mathrm{P}} = V^{-1/2}\, e^{-i(K_{\mathrm{T}}\, \mathfrak{r}_3)}.$$

$\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_3$ sind die radii vectores der beiden Protonen von einem beliebigen Raumpunkt aus, $\mathfrak{r}_2$ und $\mathfrak{r}_4$ analog für die Neutronen: alle Eigenfunktionen — mit Ausnahme von $\psi_{\mathrm{D}_1}$ — sind pro Raumvolumen $V$ normiert. In der Eigenfunktion für $\psi_{\mathrm{P}}$ wurde gleich der aus dem Impulssatz folgende Wert für $K_p$ eingesetzt.

Zur Bildung der benötigten antisymmetrischen Gesamteigenfunktionen vor und nach dem Stoß müssen noch einfache Spineigenfunktionen eingeführt werden. Bedeutet $\sigma$ die Spinvariable eines Teilchens — Protons oder Neutrons — dann soll

$$|\alpha(\sigma)|^2 = \begin{cases} 1 & \sigma = +1 \\ 0 & \sigma \neq +1 \end{cases}; \qquad |\beta(\sigma)|^2 = \begin{cases} 0 & \sigma \neq -1 \\ 1 & \sigma = -1 \end{cases}$$

sein, wenn $\sigma$ diese Werte in bezug auf eine vorgegebene Achse annimmt. Mit Rücksicht auf die Einstellungsmöglichkeit der Spinvariablen zur vorgegebenen Achsenrichtung sind neun verschiedene Fälle möglich: für jeden dieser neun Fälle wurden die Eigenfunktionen mit

$$\psi_{\mathrm{D}_1} \cdots \psi_{\mathrm{P}} \quad \text{und} \quad \alpha(\sigma), \beta(\sigma)$$

gebildet und das zugehörige Matrixelement $V^i_{a\,e}$ $(i = 1, 2 \ldots 9)$ ausgerechnet, mit diesen wird die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit

$$|V_{a\,e}|^2 = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{9} |V^i_{a\,e}|^2.$$

Im allgemeinen sind alle $V^i_{a\,e}$ voneinander verschieden, aber in der hier benutzten Näherung ($E \ll 8\, m c^2$) wird ein Teil der $V^i_{a\,e}$ einander gleich, der andere Teil verschwindet proportional $\sqrt{E}$. Berücksichtigt man nur die im Grenzfall $E = 0$ nicht verschwindenden Übergangselemente, so wird

$$|V_{a\,e}|^2 = \frac{1}{9} \sum_{i=1}^{9} |V^i_{a\,e}|^2 = \frac{2}{3} |V^1_{a\,e}|^2.$$

Das Übergangselement $V^1_{a\,e}$ wird mit der Anfangseigenfunktion:

$$\begin{aligned} \psi_a = {} & \psi_{\mathrm{D}_1}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2)\, \psi_{\mathrm{D}_2}(\mathfrak{r}_3 \mathfrak{r}_4)\, \alpha(\sigma_1)\, \alpha(\sigma_2)\, \beta(\sigma_3)\, \beta(\sigma_4) \\ & + \psi_{\mathrm{D}_1}(\mathfrak{r}_3 \mathfrak{r}_4)\, \psi_{\mathrm{D}_2}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_2)\, \beta(\sigma_1)\, \beta(\sigma_2)\, \alpha(\sigma_3)\, \alpha(\sigma_4) \\ & - \psi_{\mathrm{D}_1}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_4)\, \psi_{\mathrm{D}_2}(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_3)\, \alpha(\sigma_1)\, \beta(\sigma_2)\, \beta(\sigma_3)\, \alpha(\sigma_4) \\ & - \psi_{\mathrm{D}_1}(\mathfrak{r}_2 \mathfrak{r}_3)\, \psi_{\mathrm{D}_2}(\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_4)\, \beta(\sigma_1)\, \alpha(\sigma_2)\, \alpha(\sigma_3)\, \beta(\sigma_4), \end{aligned}$$

der Endeigenfunktion:

$$\begin{aligned}\psi_e = {} & \psi_T(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_4)\ \psi_P(\mathfrak{r}_3)\,\alpha(\sigma_1)\,\alpha(\sigma_2)\,\beta(\sigma_3)\,\beta(\sigma_4)\\ & + \psi_T(\mathfrak{r}_3\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_4)\ \psi_P(\mathfrak{r}_1)\,\beta(\sigma_1)\,\beta(\sigma_2)\,\alpha(\sigma_3)\,\alpha(\sigma_4)\\ & - \psi_T(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_4\mathfrak{r}_2)\ \psi_P(\mathfrak{r}_3)\,\alpha(\sigma_1)\,\beta(\sigma_2)\,\beta(\sigma_3)\,\alpha(\sigma_4)\\ & - \psi_T(\mathfrak{r}_3\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_4)\ \psi_P(\mathfrak{r}_1)\,\beta(\sigma_1)\,\alpha(\sigma_2)\,\alpha(\sigma_3)\,\beta(\sigma_4)\end{aligned}$$

und der Wechselwirkungsenergie

$$\begin{aligned}V = {} & a[e^{-b^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_2|^2}P(12) + e^{-b^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_3|^2}P(13)\\ & + e^{-b^2|\mathfrak{r}_2-\mathfrak{r}_4|^2}P(24) + e^{-b^2|\mathfrak{r}_3-\mathfrak{r}_4|^2}P(34)]:\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V^1_{ae} = {} & 4a\cdot\int e^{-b^2|\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_2|^2}\\ & [\psi_{D_1}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\psi_{D_2}(\mathfrak{r}_3\mathfrak{r}_4)\,\psi_T(\mathfrak{r}_2\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_4)\,\psi_P(\mathfrak{r}_3)\\ & + \psi_{D_1}(\mathfrak{r}_3\mathfrak{r}_4)\,\psi_{D_2}(\mathfrak{r}_1\mathfrak{r}_2)\,\psi_T(\mathfrak{r}_3\mathfrak{r}_4\mathfrak{r}_1)\,\psi_P(\mathfrak{r}_2)]\,\mathrm{d}\tau,\end{aligned}$$

nach der Summation über die Spine und Zusammenfassung gleicher Integrale.

Damit wird der Wirkungsquerschnitt $\Phi$:

$$\Phi = \frac{2\pi}{\hbar}\,\frac{1}{\Delta W}\cdot|V_{ae}|^2 = \frac{4\pi}{3}\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{1}{\Delta W}\cdot|V^1_{ae}|^2. \tag{21}$$

$\Delta W$ = Abstand zweier Energiezustände. Setzt man in $\psi_a$ und $\psi_e$ die speziell gewählten Eigenfunktionen für die einzelnen Teilchen ein und integriert den Ausdruck für $V^1_{ae}$ aus, so erhält man — nach Einsetzen der bestimmten Werte der Eigenfunktionskonstanten und der aus Energie- und Impulssatz folgenden Energiewerte — für $V^1_{ae}$ den Wert:

$$V^1_{ae} = 4a\cdot\pi^{9/2}\cdot 0{,}246\cdot\psi_0\cdot n_D\cdot n_T^{1/2}\,V^{-1/2},$$

damit wird dann $\Phi$:

$$\Phi = \frac{4\pi}{3}\,\frac{V}{h^3}\,\frac{\mathrm{d}\Omega_T\,p_T^2\,\mathrm{d}\,p_T}{\Delta W\cdot\hbar}\cdot 16\,a^2\cdot\pi^9\,0{,}246^2\cdot\psi_0^2\,n_D^2\,n_T\,V^{-1}, \tag{22}$$

oder schließlich nach Einsetzen aller bekannten Größen:

$$\Phi = 1{,}7\cdot 10^{-21}\,\frac{2\pi\alpha}{e^{2\pi\alpha}-1}\sqrt{\frac{E_T}{E_0}}\ \mathrm{cm}^2. \tag{23}$$

$\alpha$ wird mit den eingesetzten Zahlwerten für $M$, $\hbar$, $e$: $\alpha = \dfrac{0{,}312}{\sqrt{E_0}}$, $E_0$ Energie des stoßenden Deuterons, gemessen in $mc^2$, und $E_T$ ist die Energie des fortfliegenden Tritons. $E_T \approx 2\,mc^2$.

Trotz dem Gamow-Faktor $\dfrac{2\pi\alpha}{e^{2\pi\alpha}-1}$ ist $\Phi$ um einige Zehnerpotenzen größer, als in anderen Zertrümmerungsprozessen, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt; es wird z. B. für $E_0 \sim \frac{1}{3}\,mc^2$ (Energie der Deuteronen, deren Zertrümmerung Dee beobachtet hat) $\Phi = 4{,}8\cdot 10^{-22}\mathrm{cm}^2$.

Um einen besseren Vergleich mit der Erfahrung zu haben, wurde mit diesem Stoßquerschnitt die Ausbeute an zertrümmerten ${}^2_1\mathrm{D}$ berechnet. Die Ausbeute $A$ und der Wirkungsquerschnitt $\Phi(E)$ stehen in dem Zusammenhang

$$A = N_1 \cdot \int_0^R \Phi(E)\,\mathrm{d}x,$$

wenn $N_1$ = Anzahl der Deuteronen im cm³ Substanz und $x$ die Eindringtiefe der stoßenden Deuteronen in der Streusubstanz ist ($R$ = Reichweite).

Bei der Berechnung der Reichweite ist der hier betrachtete Zertrümmerungsprozeß zu vernachlässigen, die Teilchen werden allein durch die unelastischen Stöße mit den Elektronen gebremst. Wenn man annimmt, daß es erlaubt ist, das Streumolekül — $(\mathrm{ND_4})_2\mathrm{SO_4}$, mit diesem Stoff messen Oliphant, Harteck und Rutherford die Zertrümmerungswahrscheinlichkeit — durch ein Atom mit der gleichen Anzahl Elektronen zu ersetzen, kann man die Reichweite $R$ mit Hilfe der bekannten Bremsformeln berechnen:

$$A = N_1 \int_0^E \Phi(E)\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}E}\cdot \mathrm{d}E.$$

tzt man also in die Gleichung den von Bloch[1]) bestimmten Wert für $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}$:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = N_2 \frac{4\pi e_1^2 e_2^2}{m v^2}\cdot Z \cdot \ln \frac{2 m v^2}{Z \varkappa R \hbar}$$

($N_2$ = Anzahl der streuenden Atome im cm³, $Z$ ihre Ladung, $e_1$ = Ladung des gestreuten Teilchens, $v$ seine Geschwindigkeit) ein, so läßt sich $A$ als Funktion der Energie der Deuteronen beim Auftreffen auf den Streukörper berechnen. In Fig. 3 ist die so gefundene Funktion $A = A(E)$ aufgetragen (mit III bezeichnet), dazu die von Oliphant, Harteck und Rutherford angegebene Kurve.

Dabei wurde für $N_1$ der sich unter der Annahme, daß sämtliche H im $(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{SO_4}$ durch D ersetzt sind, ergebende Wert eingesetzt.

Eine bessere Übereinstimmung erreicht man, wenn man für $\mathrm{d}E/\mathrm{d}x$ den aus der Blackettschen Beziehung[2]) $R = 1{,}5 \cdot 10^{-14} v^{3/2}$ folgenden Wert benutzt. Mit den so bestimmten Werten für $A$ ist Kurve II gezeichnet (Fig. 3). Die theoretischen Werte sind für kleine $E$ um einen Faktor 3,8, für größere $E$ um einen Faktor 5 zu klein, das Anwachsen dieses Faktors

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **81**, 363, 1933. — [2]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 176, 1935.

bei wachsendem $E$ wird durch die hier benutzte Näherung verursacht sein; berücksichtigt man, daß — nach Angabe von Oliphant, Harteck und Rutherford — im $(NH_4)_2SO_4$ die ${}_1^1H$ nur zum großen Teil durch ${}_1^2D$ und nicht vollständig ersetzt sind, so ergibt sich, daß die theoretischen Werte für die Stoßausbeuten um einen Faktor $\sim 5$ kleiner als die experimentellen sind.

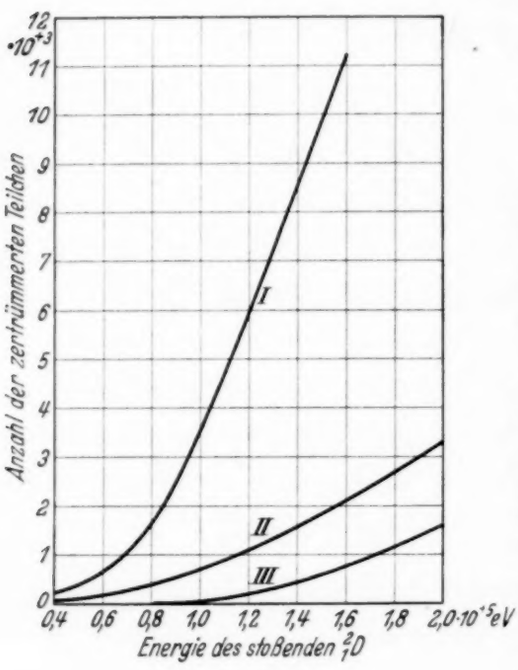



Fig. 3.

*III a. Berechnung des Wirkungsquerschnitts für den Stoß von Neutronen auf Protonen unter der Annahme des Potentials* $V(r_{ik}) = a\,e^{-b r_{ik}}\,P(ik)$. Wigner[1]) hat zuerst mit der Methode von Faxèn und Holtsmark unter der Annahme eines kastenförmigen Potentials einen Ausdruck dafür abgeleitet, dann Bethe und Peierls[2]) unter der Annahme eines zur $\delta$-Funktion entarteten Potentials; beide Untersuchungen liefern einen Wirkungsquerschnitt, der — bei verschwindender Stoßenergie des Neutrons — von der Größenordnung $10^{-24}\,\mathrm{cm}^2$ ist. Es scheint nicht uninteressant zu sein — mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Experimente von Fermi und anderen mit langsamen Neutronen —, die Frage zu untersuchen, ob nicht ein langsamer abfallendes Potential größere Werte liefert. Im folgenden wird ein Wert für den Wirkungsquerschnitt aus der strengen Lösung der Schrödinger-Gleichung abgeleitet.

Ein Neutron mit der Masse $M$ stoße auf ein Proton mit der gleichen Masse, die beiden Teilchen stehen unter der Wirkung des Potentials $V = a\,e^{-br}\,P(12)$, $r$ sei der Relativabstand. Die Schrödinger-Gleichung lautet dann im Schwerpunktruhsystem $E = \frac{1}{2}E_0$ ($E_0$ = Energie des stoßenden Teilchens):

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{M}{\hbar^2}\,(E + a\,e^{-br}) + (-1)^{l+1}\,\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}\psi = 0. \qquad (24)$$

Da die Streuung im wesentlichen kugelsymmetrisch ist, genügt es, nur die kugelsymmetrische Lösung zu suchen, also $l = 0$ zu setzen.

---

[1]) E. Wigner, ZS. f. Phys. **83**, 253, 1933. — [2]) H. A. Bethe u. R. Peierls, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 176, 1935.

Nach Einführung der neuen Abhängigen $u = r \cdot \psi$ und der neuen Unabhängigen

$$x = 2\frac{\sqrt{\alpha}}{\beta} e^{-\frac{1}{2}br} = 2\sqrt{\frac{Ma}{\hbar^2 b^2}} e^{-\frac{1}{2}br}$$

folgt, mit den Abkürzungen:

$$\frac{Ma}{\hbar^2 b^2} = \eta \quad \frac{ME}{\hbar^2 b^2} = \varepsilon, \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{x}\frac{\partial u}{\partial x} + u + \frac{4\varepsilon}{x^2} u = 0.$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung — sie ist ja die Definitionsgleichung für die Bessel-Funktion — lautet:

$$u = c_1 J_{2i\sqrt{\varepsilon}}(x) + c_2 J_{-2i\sqrt{\varepsilon}}(x),$$

also die gesuchte Lösung von (24) für $\psi$ ist:

$$\psi = \frac{1}{r}[c_1 J_{+2i\sqrt{\varepsilon}}(x) + c_2 J_{-2i\sqrt{\varepsilon}}(x)]. \tag{25}$$

$c_1$ wird aus der Grenzbedingung für $r = 0$ bestimmt, $\psi$ bei $r = 0$ endlich, es wird: $c_1 = -c_2 \cdot A$:

$$A = \frac{J_{-2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})}{J_{+2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})}. \tag{26}$$

Zur Berechnung der Streuung muß die Eigenfunktion für sehr große Werte von $r$ aufgesucht werden und dann in zwei Teile: ebene Welle und Streuwelle, getrennt werden. Für sehr große $r$ — also $x \ll 1$ — wird $\psi$ unter Benutzung der allgemein gültigen Potenzreihendarstellung für $J_\lambda(x)$:

$$J_\lambda(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}\left(\frac{x}{2}\right)^{2n} \frac{1}{\Gamma(n+\lambda+1)},$$

$$\psi_\infty = \frac{c_2}{r}\left[\frac{-A}{\Gamma(1+2i\sqrt{\varepsilon})} e^{i\sqrt{\varepsilon}\ln\eta - iKr} + \frac{1}{\Gamma(1-2i\sqrt{\varepsilon})} e^{-i\sqrt{\varepsilon}\ln\eta + iKr}\right], \quad K^2 = \frac{ME}{\hbar^2}.$$

Dieses $\psi_\infty$ ist nun zu schreiben: $\psi_\infty =$ ebene Welle $+ \frac{e^{iKr}}{r} \cdot f$. Der kugelsymmetrische Bestandteil einer ebenen Welle ist

$$c\, e^{iKz} = c\frac{\sin Kr}{Kr}, \quad \text{so daß} \quad \psi_\infty = c\frac{\sin Kr}{Kr} + \frac{e^{iKr}}{r} \cdot f$$

wird. $f$ wird durch einfachen Koeffizientenvergleich bestimmt zu:

$$f = \frac{ic}{2K}\left[1 - \frac{\Gamma(1+2i\sqrt{\varepsilon})}{\Gamma(1-2i\sqrt{\varepsilon})} \cdot \frac{1}{A} e^{-2i\sqrt{\varepsilon}\ln\eta}\right].$$

Die in den ganzen Raum gestreute Intensität wird dann $I = \int f \cdot f^* \cdot \mathrm{d}\Omega$, und daraus folgt der Wirkungsquerschnitt für den Streuprozeß durch Division mit der Intensität der einfallenden ebenen Welle $c\,c^*$:

$$\Phi = \frac{1}{c\,c^*} \cdot I = \frac{\pi}{K^2} \left| 1 - \frac{\Gamma(1+2i\sqrt{\varepsilon})}{\Gamma(1-2i\sqrt{\varepsilon})} \frac{1}{A} \, e^{-2i\sqrt{\varepsilon}\ln\eta} \right|^2. \tag{27}$$

Die Größe $A$ konnte nicht allgemein bei beliebigen Werten von $\varepsilon$ und $\eta$ ausgerechnet werden; dies scheiterte an zwei Gründen:

Eine Potenzreihenentwicklung der $J_{\pm 2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})$ ist nicht möglich, weil das Argument $2\sqrt{\eta}$ durch die Forderung der Existenz eines Massendefekts des Deuterons von $4\,mc^2$ auf einen gewissen Wertbereich beschränkt ist und zwischen 2,5 und 3,5 schwankt.

Eine Entwicklung von $J_{\pm 2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})$ nach Potenzen von $\sqrt{\varepsilon}$ ist auch nicht möglich; man würde für $A$ den Ausdruck

$$A = 1 - 2i\sqrt{\varepsilon} \cdot \frac{Y_0(2\sqrt{\eta}}{J_0(2\sqrt{\eta}} \pm \text{const}\,\varepsilon \cdots,$$

wobei $Y_0(2\sqrt{\eta})$ die Bessel-Funktion zweiter Art ist, erhalten; diese Reihe darf aber nicht nach dem in $\sqrt{\varepsilon}$ linearen Gliede abgebrochen werden, weil $\varepsilon$ $\left(\varepsilon = \frac{ME}{\hbar^2 b^2}\right)$ mit den experimentellen Werten von $E$ nicht mehr sehr klein gegen Eins ist und obendrein $\frac{Y_0(2\sqrt{\eta})}{J_0(2\sqrt{\eta})}$ immer größer als 1 ($\sim 3$) wird — $J_0(2\sqrt{\eta})$ ist klein gegen 1, weil, laut Grenzbedingung II auf S. 407, $J_{2/\beta}(2\sqrt{\eta}) = 0$ sein muß und $2/\beta \ll 1$ ist, so daß also $J_0(2\sqrt{\eta}) \sim J_{2/\beta}(2\sqrt{\eta})$ ist. Daher wurde $A$ in zwei Grenzfällen ausgerechnet:

1. Das Potential artet zu einer $\delta$-Funktion aus, unter der Nebenbedingung, daß der Massendefekt des Deuterons $4\,mc^2$ ist, werden $a$ und $b$ unendlich.

2. Das Potential bildet eine breite Mulde, $a$ sei $\sim 150$, $b \sim 2{,}5$.

*Berechnung von $A$ im Falle 1*[1]). Dazu muß der Ausdruck

$$A_\infty = \lim_{\substack{a \\ b}} \to \infty \frac{J_{-2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})}{J_{+2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})},$$

[1]) Für die weiteren Rechnungen siehe z. B. Jahnke-Emde.

unter der Nebenbedingung

$$J_{+2\sqrt{\varepsilon_1}}(2\sqrt{\eta}) = 0, \qquad \varepsilon_1 = \frac{M E_1}{\hbar^2 b^2}$$

($E_1$ = Eigenwert des ${}^2_1\mathrm{D} = 4 mc^2$) gebildet werden. Zur Abkürzung sei $p = 2\sqrt{\varepsilon_1}$ und $\zeta = \sqrt{\frac{E}{E_1}}$ gesetzt, dann wird

$$A_\infty = \lim_{\substack{a \\ b}} \frac{J_{-i\zeta p}(2\sqrt{\eta})}{J_{+i\zeta p}(2\sqrt{\eta})}$$

mit der Nebenbedingung $J_p(2\sqrt{\eta}) = 0$. Die Nullstellen einer Bessel-Funktion $J_p(x)$ sind aber durch den Index $p$ darstellbar:

$$x_n = \frac{1 - 4p^2}{8\beta} P(\beta, q) + \beta,$$

wobei $x_n$ die $n$-te Nullstelle $\beta = \frac{\pi}{2}(p + 2n - 0{,}5)$, $q = 4p^2$ und $P$ folgende Funktion ist:

$$P(\beta, q) = \left(1 + \frac{Q_1}{3(4\beta)^2} + \frac{2Q_2}{15(4\beta)^4} + \cdots\right),$$

$$Q_1 = 7q - 31, \quad Q_2 = 83q^2 - 982q + 3779.$$

$2\sqrt{\eta}$ wird also:

$$2\sqrt{\eta} = \frac{\pi}{2}(p + 1{,}5) + \frac{1 - 4p^2}{4\pi(1{,}5 + p)} \cdot P(\beta, q)$$

und $A_\infty$ mit diesem Wert:

$$A_\infty = \lim_{p \to 0} \frac{J_{-i\zeta p}\left[\frac{\pi}{2}(p + 1{,}5) + \frac{1 - 4p^2}{4\pi(1{,}5 + p)} P(\beta, q)\right]}{J_{+i\zeta p}\left[\frac{\pi}{2}(p + 1{,}5) + \frac{1 - 4p^2}{4\pi(1{,}5 + p)} P(\beta, q)\right]}.$$

Zähler und Nenner werden nach Potenzen von $p$ entwickelt:

$$J_{\mp i\zeta p} = J_0(x_1) + p\left\{\frac{\partial J_0(z)}{\partial z}\bigg|_{z=x_1}\left[\frac{\pi}{2} - \frac{1}{4\pi \cdot 1{,}5^2} P(\beta, 0) + \frac{1}{4\pi \cdot 1{,}5}\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{p=0}\right] + i\zeta \frac{\partial J_{\mp s}(x_1)}{\partial s}\bigg|_{s=0}\right\},$$

wobei

$$x_1 = 0{,}75\pi + \frac{1}{4\pi \cdot 1{,}5} P(\beta, 0)$$

die erste Nullstelle von $J_0(x)$ ist.

Mit Hilfe der in Jahnke-Emde gegebenen Tabellen lassen sich $P(\beta, 0)$ und $\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{p=0}$ leicht bestimmen, nach dem Einsetzen dieser Werte in die Entwicklung für $J_{\pm i\zeta p}$ ergibt sich für $A_\infty$:

$$A_\infty = \frac{i\zeta\left(\frac{\partial J_{-s}}{\partial s}\right)_{s=0} - c_0}{i\zeta\left(\frac{\partial J_s}{\partial s}\right)_{s=0} - c_0}; \quad c_0 = 0{,}800; \tag{$26_1$}$$

oder nach Benutzung der Formeln

$$\frac{\partial J_p(x_1)}{\partial p} = J_p(x_1)\ln\frac{x_1\gamma}{2} + B_p(x_1): \frac{\partial J_{-p}(x_1)}{\partial p} = -J_{-p}(x_1)\ln\frac{x_1\gamma}{2} - B_{-p}(x_1)$$

speziell für

$$p = 0: \left.\frac{\partial J_{-s}(x_1)}{\partial s}\right|_{s=0} = -B_0(x_1), \quad \left.\frac{\partial J_s(x_1)}{\partial s}\right|_{s=0} = B_0(x_1),$$

wobei

$$B_0(x_1) = 1 - \frac{\frac{1}{2}}{(2!)^2}\left(\frac{x_1}{2}\right)^4 + \frac{\frac{1}{2}+\frac{1}{3}}{(3!)^2}\left(\frac{x_1}{2}\right)^6 \mp \cdots$$

wird aus $A_\infty$:

$$A_\infty = \frac{i\zeta B_0 + c_0}{-i\zeta B_0 + c_0} = e^{2iq_0}, \tag{$26_2$}$$

mit $q_0 = \operatorname{arctg}\zeta$, da $b_0/c_0$ Eins wird für $x_1 = 2{,}4048$.

Die Streuamplitude wird also mit diesem Wert für $A_\infty$

$$f = \frac{-ic}{2K}(e^{-2iq_0} - 1),$$

und damit der Wirkungsquerschnitt:

$$\Phi_1 = \frac{4\pi\hbar^2}{M}\cdot\frac{1}{E+E_1}\cdot \tag{$27_1$}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem von Bethe und Peierls abgeleiteten überein, einige Werte sind (vgl. Fig. 4):

| Energie $E$ in $10^6$ e-Volt | $\Phi$ in cm$^2 \cdot 10^{24}$ | Energie $E$ in $10^6$ e-Volt | $\Phi$ in cm$^2 \cdot 10^{24}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 2,40 | 2 | 1,22 |
| 1 | 1,64 | 4 | 0,84 |

Die Bestimmung der Richtungsabhängigkeit liefert auch das von Bethe und Peierls gefundene Resultat, wenn man in deren Rechnung zur Grenze

$a \to 0$ übergeht: Für ganz kleine Stoßenergien ist das Verhältnis der Rückwärts- und Vorwärtsstreuung gleich 1, für endliche Energien immer größer als 1.

*Berechnung von A im Falle 2.* $a$ sei $\sim 150\, mc^2$, $b \sim 2{,}5 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^{-1}$. Die Beschränkung auf kleine Werte von $a$ und $b$ ist aus folgendem Grunde notwendig: Das Argument von $J_{\pm 2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})$ hat für $a = 146\, mc^2$, $b = 2{,}5\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^{-1}$ den Wert $2\sqrt{\eta} = 3{,}023$. Eine Potenzreihenentwicklung ist nicht möglich; um einen einfachen Ausdruck für $A$ zu bekommen, muß man die asymptotischen Ausdrücke:

$$J_p(x) \cdot \left(\frac{\pi x}{2}\right)^{1/2} = P_p(x) \cos\varphi - Q_p(x) \sin\varphi$$

mit

$$\varphi = x - (p + 0{,}5)\frac{\pi}{2}, \quad P_p(x) = 1 - \frac{(4p^2-1)(4p^2-9)}{2!\,(8x)^2} + \cdots$$

und

$$Q_p(x) = \frac{4p^2-1}{8x} - \frac{(4p^2-1)(4p^2-9)(4p^2-25)}{3!\,(8x)^3} + \cdots$$

verwenden. Ohne allzu viele Glieder in $P_p$ und $Q_p$ berücksichtigen zu müssen, stellt diese Formel $J_p(x)$ auch für kleinere Argumente gut dar; nur in der Nähe der ersten Nullstelle tritt ein relativ größerer Fehler auf, da ja in der asymptotischen Formel — wenn man nicht sehr viele Glieder in $P_p$ und $Q_p$ mitnimmt — die Veränderung des Abstandes zweier aufeinanderfolgenden Nullstellen nicht berücksichtigt ist. Das Argument von $J_{\pm 2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})$ wurde daher so gewählt, daß es einerseits möglichst weit von dem Wert einer Nullstelle liegt, andererseits $a$ und $b$ Werte annehmen, die vom Standpunkt der Kernphysik plausibel erscheinen.

Setzt man also

$$J_{\mp 2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta}) = \left[\frac{1}{\pi\sqrt{\eta}}\right]^{1/2} \cdot \left\{\cos\left[2\sqrt{\eta} - \frac{\pi}{2}(1 \mp 2i\sqrt{\varepsilon})\right]\right.$$
$$\left. \cdot \left[1 - \frac{(16\varepsilon+1)(16\varepsilon+9)}{2!\,2^8 \cdot \eta} \pm \cdots\right] + \sin\left[2\sqrt{\eta} - \frac{\pi}{2}(1 \mp 2i\sqrt{\varepsilon}\right] \cdot \left[\frac{16\varepsilon+1}{16\sqrt{\eta}} \pm \cdots\right]\right\},$$

so ergibt sich für $A$:

$$A = \frac{J_{-2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})}{J_{+2i\sqrt{\varepsilon}}(2\sqrt{\eta})} = e^{-2i\,\mathrm{arctg}\left[\mathrm{Tg}\,\pi\sqrt{\varepsilon}\cdot \mathrm{tg}\left(2\sqrt{\eta} - \frac{\pi}{4} - \cdots\right)\right]}, \qquad (26_3)$$

wobei

$$\zeta = \operatorname{arctg}\left[\frac{16\varepsilon+1}{16\sqrt{\eta}}\left(1-\frac{(16\varepsilon+1)(16\varepsilon+9)}{2!\,2^8\cdot\eta}\right)^{-1}\right]$$

ist. Die Streuamplitude $f$ wird mit diesem Wert:

$$f = \frac{ic}{2K}\left[1-e^{2i\left\{\operatorname{arctg}\left[\operatorname{Tg}\pi\sqrt{\varepsilon}\cdot\operatorname{tg}\left(2\sqrt{\eta}-\frac{\pi}{4}-\zeta\right)\right]-\sqrt{\varepsilon}\ln\eta+\sigma\right\}}\right];$$

dabei ist $\sigma$ die Phase der komplexen $\Gamma$-Funktion, die sich nach der Formel

$$\sigma = -cv+\sum_{\nu=1}^{\infty}\left(\frac{v}{\nu}-\operatorname{arctg}\frac{v}{\nu}\right);\quad c = 0{,}577\,216\ldots$$

bestimmt, wenn $\Gamma(1+iv) = \varrho\, e^{i\sigma}$ gesetzt wird. Mit dieser Streuamplitude wird der Wirkungsquerschnitt ($\psi$ ist bestimmt durch die Gleichung $\psi = \operatorname{arctg}\left[\operatorname{Tg} h\sqrt{\varepsilon}\,\pi\cdot\operatorname{tg}\left(2\sqrt{\eta}-\frac{\pi}{4}-\zeta\right)\right]$):

$$\Phi_2(E) = \frac{4\pi\hbar^2}{M}\,\frac{1}{E}\sin^2(\psi-\sqrt{\varepsilon}\ln\eta+\sigma). \tag{27$_2$}$$

Dieser Ausdruck strebt mit verschwindender Stoßenergie einem endlichen Grenzwert zu, der größer ist als der zuerst angeleitete, $\Phi_2(E)$ fällt auch stärker ab bei wachsendem $E$, durchweg ergeben sich aber Werte, die erheblich größer sind als die experimentell von Chadwick und Bonner gemessenen; es scheint nicht wahrscheinlich, daß eine vom Spin unabhängige Kraft das experimentell gegebene starke Anwachsen des Wirkungsquerschnitts für kleine Stoßenergien zu berechnen gestattet (vgl. Fig. 4)[1]).

Die Berechnung der Richtungsabhängigkeit der Stoßintensität liefert auch hier das von Bethe und Peierls angegebene Resultat, wenn man dort nicht zur Grenze $a \to 0$ übergeht. Das Verhältnis der Rückwärts- und Vorwärtsstreuung ist für ganz kleine Energien 1, für Energien bis zu einer bestimmten Grenzenergie $E_g$ ($E_g \sim 60\, mc^2$) größer als 1, für Energien $> E_g$ jedoch kleiner als 1.

*III b. Berechnung des Wirkungsquerschnitts für den Stoß von Neutronen auf Protonen mit dem Potential:* $V = a\,e^{-b^2r^2}$. Die zu (24) analoge Gleichung — gleich mit $l = 0$ geschrieben — lautet:

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\,\frac{\partial}{\partial r}+\frac{M}{\hbar^2}\left[E+a\,e^{-b^2r^2}\right)\right\}\psi = 0. \tag{28}$$

---

[1]) Vgl. E. Wigner, E. Feenberg u. I. K. Knipp, Phys. Rev. **48**, 906, 1935, Fußnote 13.

Der Wirkungsquerschnitt $\Phi$ ist durch die Formel $\Phi = \frac{4\pi}{K^2} \cdot \sin^2 \delta_0$ gegeben, wobei $K^2 = \frac{ME}{\hbar^2}$ und $\delta_0$ der asymptotische Wert der durch das Potential verursachten Phasenänderung der Eigenfunktion gegenüber dem kugelsymmetrischen Bestandteil der einfallenden ebenen Welle ist. Dieses $\delta_0$ ist aus (28) leicht numerisch zu bestimmen, weil $a\,e^{-b^2 r^2}$ sehr rasch mit wachsendem $r$ gegen Null strebt, d. h. nur in einem kleinen $r$-Intervall ist $\psi$ aus (28) wesentlich von $\frac{\sin K r}{r}$ verschieden. (28) wurde also für einige Energiewerte $E$ und für das bestimmte Potentialkonstantenwertepaar $a = 122\, mc^2, b = 1{,}61 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^{-1}$ von $r = 0$ aus bis zu solchen $r$-Werten, für die $a\,e^{-b^2 r^2}$ praktisch Null ist, numerisch integriert, und bei diesen $r$-Werten die Phasendifferenz zwischen $\psi$ und $\frac{\sin K r}{r}$ bestimmt.

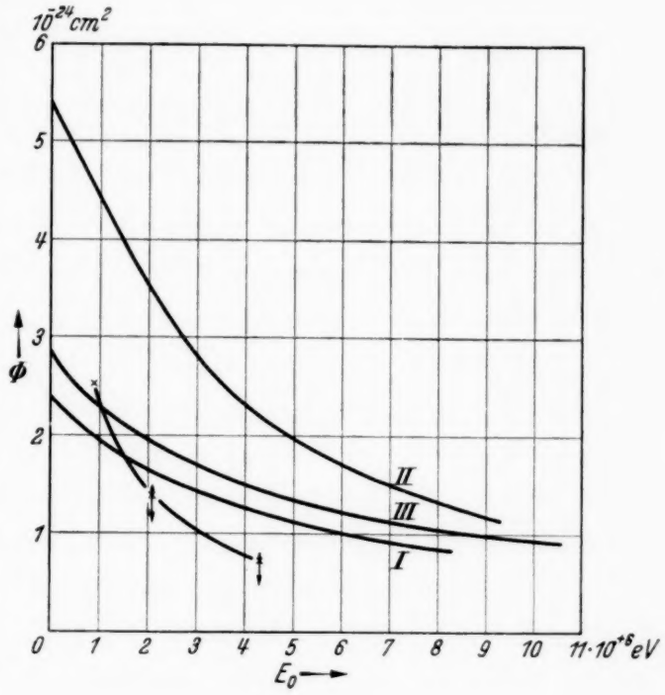



Fig. 4.
I: δ-Funktion, II: $V = a\,e^{-br}$, $a \simeq 150$, $b \simeq 2{,}5$, III: $V = a\,e^{-b^2 r^2}$ $a = 122$, $b = 1{,}61$, × experimentelle Werte von T. W. Bonner, ↕ experimentelle Werte von J. Chadwick.

Einige Werte sind:

| $E = {}^1/_2 E_0$ in $mc^2$ | $\delta_0$ | $\Phi$ in $10^{-24}$ cm² |
|---|---|---|
| 10 | 84° 22′ | 0,51 |
| 5 | 71° 2′ | 0,91 |
| 2,5 | 53° 51′ | 1,33 |
| 1,0 | 28° 20′ | 2,30 |

Mit diesen Werten wurde in Fig. 4 Kurve III gezeichnet; man sieht, daß das Potential $a\,e^{-b^2 r^2}$ schon für endliche $a$, $b$-Werte nur wenig größere Werte als das zur δ-Funktion entartete Potential liefert.

# Zur Wellenlängenabhängigkeit des Kernphotoeffekts an Beryllium.

Von **R. Fleischmann** und **W. Gentner** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936.)

Mit einer Anordnung, die Neutronen unabhängig von ihrer Geschwindigkeit nachzuweisen gestattet, wird erneut festgestellt, daß die Ausbeute der Umwandlung von Beryllium mit zunehmender Quantenenergie abnimmt.

*1. Fragestellung.* Frühere Messungen über die Ausbeute der Umwandlung von Beryllium durch $\gamma$-Strahlen verschiedener Quantenenergie[1]) haben gezeigt, daß anscheinend von einer gewissen Energie ab die Umwandlungsausbeute mit zunehmender Quantenenergie abnimmt. Nach unserer heutigen Kenntnis[2]) handelt es sich um den Umwandlungsprozeß ${}_4\mathrm{Be}^9 + \gamma \rightarrow {}_4\mathrm{Be}^8 + {}_0n^1$. Es ist anzunehmen, daß der Bruchteil der Quantenenergie, der die Ablösearbeit überschreitet, in kinetische Energie übergeht. Mit zunehmender Quantenenergie müssen daher die ausgelösten Neutronen größere Geschwindigkeit erhalten. Zum Nachweis der Neutronen wurde bei früheren Versuchen[1]) die künstliche Radioaktivität des Silbers verwendet. Nun ist bekannt, daß Silber wesentlich nur durch langsame Neutronen kräftig aktiviert wird. Ähnlich verhält es sich mit Messungen, bei denen die Umwandlung von Bor oder Lithium[2]) unter Aussendung von $\alpha$-Strahlen zum Nachweis der Neutronen dient. Es war daher möglich, daß die abnehmende Ausbeute mit zunehmender Quantenenergie durch abnehmende Wirksamkeit der schnelleren Neutronen, die bei der größeren Quantenenergie auftreten, vorgetäuscht wird. Daher schien es wünschenswert, den Ausbeutevergleich mit einem Verfahren zu wiederholen, bei dem der Nachweis der Neutronen möglichst unabhängig von deren kinetischer Energie ist. Für diesen Zweck schien uns eine Anordnung[3]) besonders geeignet, bei der die Neutronen zuerst im Paraffin verlangsamt, und dann durch die von ihnen z. B. in Cadmium erzeugte Kern-$\gamma$-Strahlung nachgewiesen werden. Benutzt wird dabei die Tatsache, daß die Intensität der Kern-$\gamma$-Strahlen proportional der primären Intensität der Neutronen und der Nachweis praktisch unabhängig von der Geschwindigkeit ist, wie weiter unten Ziff. 3 dargelegt.

*2. Versuchsanordnung.* Im Innern eines großen Bleipanzers von $40 \times 40 \times 50\ \mathrm{cm}^3$ Außenabmessungen befand sich ein Kasten von $20 \times 20 \times 15\ \mathrm{cm}^3$, der mit 2 kg Berylliumflitter gefüllt war. Mitten durch

[1]) W. Gentner, C. R. **199**, 1211, 1934. — [2]) J. Chadwick u. M. Goldhaber, Proc. Roy. Soc. London (A) **151**, 479, 1935. — [3]) R. Fleischmann, ZS. f. Phys. **97**, 242, 265, 1935.

den Kasten ging ein Rohr, in das die $\gamma$-Strahlpräparate eingeschoben werden konnten. Als $\gamma$-Strahlquelle diente a) ein Quarzröhrchen mit 70 bis 50 mC Ra Em, b) ein Rd Th-Präparat von 22 mg Ra-Äquivalent. Bei der Messung des Nulleffektes wurde der Berylliumkasten entfernt und das Präparat an der gleichen Stelle aufgehängt. Bei diesem Bleischutz war die vom Präparat herrührende und den Panzer durchdringende $\gamma$-Strahlung kaum mehr nachweisbar. Außerhalb des Panzers trafen die Neutronen auf Paraffin- und Cadmiumschichten, deren Anordnung aus Fig. 1 zu entnehmen ist. Die Paraffinschichten hatten die Aufgabe, die Neutronen zu verlangsamen. Sie werden dadurch z. B. in Cd oder auch in Ag leicht absorbierbar und erzeugen dort Kern-$\gamma$-Strahlen. Auch im Paraffin entsteht beim Durchgang der Neutronen eine $\gamma$-Strahlung, die aber unter diesen Bedingungen nur einen kleinen Beitrag liefert. Die $\gamma$-Strahlen werden mit einem Zählrohr aus Kohle nachgewiesen, das auf Neutronen selbst nicht anspricht. Bei einigen Messungen wurde auch ein Zinkzählrohr verwendet.

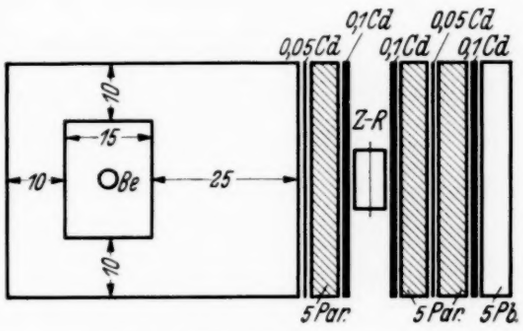



Fig. 1. Versuchsanordnung.

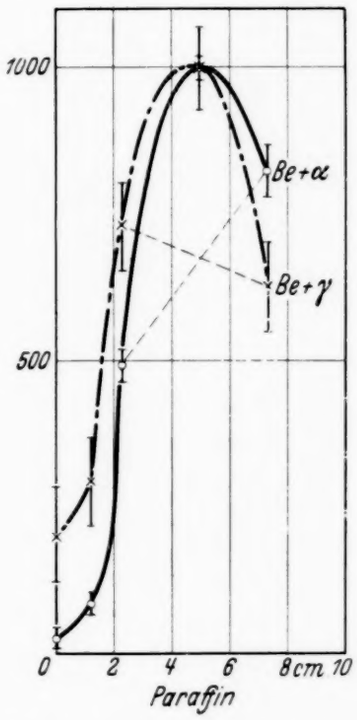



Fig. 2. Intensität langsamer Neutronen in Abhängigkeit von der Paraffindicke für Neutronen sehr verschiedener Energie.

*3. Einfluß der Neutronengeschwindigkeit auf den Nachweis.* Bei früheren Versuchen[1]) wurde die Abhängigkeit der Intensität der langsamen Neutronen, die sich mit Cd nachweisen lassen, in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Paraffins aufgenommen („Anstiegskurve vorwärts" der langsamen Neutronen). Es ergab sich ein Intensitätsmaximum hinter 5 cm Paraffin. Bei den damaligen Versuchen wurden schnelle Neutronen verwendet (Ra Em-$\alpha$-Strahlen + Be, Neutronenenergien bis 14 e-MV). Geht man von langsameren Neutronen aus (Ra-$\gamma$-Strahlen + Be, Neutronenenergien

[1]) R. Fleischmann, l. c.

bis 0,7 e-MV), so wäre es möglich, daß die Neutronen schon in kleineren Paraffindicken so weit verlangsamt werden, daß sie in Cadmium $\gamma$-Strahlen erzeugen. Das Maximum der Anstiegskurve wäre dann schon bei kleineren Schichtdicken zu erwarten. In Fig. 2 sind Messungen für beide Fälle eingetragen. Der Ordinatenmaßstab für beide Kurven ist so gewählt, daß die Meßpunkte bei 5 cm Paraffin aufeinanderfallen. Die eingezeichneten Verbindungslinien der Punkte bei 2,3 und 7,3 cm Paraffin lassen zwar eine kleine Verschiebung des Maximums erkennen. Da der Unterschied für Neutronen so verschiedener Geschwindigkeit aber nur sehr gering ist, kann man für die kleinen Geschwindigkeitsunterschiede von Neutronen, die durch Ra- oder RaTh-$\gamma$-Strahlen (0,3 — 0,7 und 1,2e-MV) erzeugt sind, praktisch vollständige Unabhängigkeit annehmen. Selbst wenn die Kurvenform eine andere wäre, so würde sich das bei den Ausbutemessungen nicht wesentlich bemerkbar machen, da durch mehrfache Aufeinanderfolge von Paraffin und Cd alle Neutronen eingefangen werden und höchstens Unterschiede im Raumwinkel eingehen, unter dem die entstehenden Quanten auf das Zählrohr wirken.

*4. Bestimmung der Ausbeute.* Es wurden drei Meßreihen durchgeführt. Bei der einen wurde mit Zinkzählrohr und Cd-Schichten gemessen, bei einer zweiten mit Kohlezählrohr und Cd, bei einer dritten mit Kohlezählrohr und Ag an Stelle von Cd. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmten die Ausbeuteverhältnisse überein, die drei Ergebnisse wurden daher zusammengefaßt. Unter relativer Ausbeute verstehen wir hier die von Neutronen herrührende Ausschlagszahl des Zählrohres in unserer Anordnung. Sie wird zunächst bezogen auf gleiches $\gamma$-Äquivalent der Präparate, gemessen mit der Ionisationskammer bei Vorfiltern mit 0,5 cm Blei. Die kleinste zu messende Neutronenintensität war die mit dem RaTh-Präparat. Dabei erhöhte sich die Ausschlagszahl des Zählrohrs immerhin noch um 40 % des Nulleffektes. Die Ausbeutemessungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Ausbeute auf 10 mg $\gamma$-Strahläquivalent.

| | Ra | RdTh |
|---|---|---|
| Ausschlagszahl auf 10 mg . . | 1163 $\pm$ 188 in 55 Min. | 1827 $\pm$ 73 in 110 Min. |
| Intensitätsverhältnis . . . . . | 1 | 0,788 $\pm$ 0,035 |

*5. Quantenvergleich.* Die bisherigen relativen Ausbeuten sind bezogen auf gleiches $\gamma$-Strahläquivalent der Präparate gemessen mit Ionisationskammer hinter 0,5 cm Blei. Zur Umrechnung der Ausbeute auf gleiche Quantenzahl wird das Verhältnis der ausgesandten wirksamen Quantenzahl für derartige „gleichstarke" Präparate benötigt.

Aus früheren Beobachtungen anderer Forscher[1]) geht hervor, daß bei Beryllium nur Quantenenergien über 1,5 e-MV wirksam sind. Nach Beobachtungen von Ellis und Skobeltzyn[2]) enthält das $\gamma$-Spektrum von Ra + Folgeprodukten nur zwei Komponenten oberhalb dieser Energie, nämlich bei 1,78 und 2,22 e-MV mit einem Intensitätsverhältnis von 3,2 : 1. Aus diesen Werten errechnet sich eine effektive Quantenenergie von 1,88 e-MV. Dieser Wert steht mit den bekannten Absorptionsmessungen an Ra hinter starker Primärfilterung in Einklang. RdTh + Folgeprodukte sendet in diesem Gebiet nur eine einzige Linie bei 2,65 e-MV aus, die von ThC″ herrührt.

Um das Quantenverhältnis zu erhalten, wurden die Präparate hinter 3,0 und 5,0 cm Blei aus großem Abstand mit einem Zählrohr aus Zink verglichen. Unter diesen Umständen sind nur die härtesten Komponenten der Strahlung wirksam, deren relatives Verhältnis allein interessiert. Mit Hilfe der bekannten Absorptionskoeffizienten in Blei $\mu = 0{,}535\ \mathrm{cm}^{-1}$ für 1,88 e-MV und $\mu = 0{,}465\ \mathrm{cm}^{-1}$ für 2,65 e-MV kann man auf das Intensitätsverhältnis der harten Komponenten ohne Vorfilterung zurückschließen. Aus den Messungen mit 3 und 5 cm Blei ergab sich praktisch übereinstimmend ein Verhältnis Ra : RdTh $= 1 : 1{,}164 \pm 0{,}040$, bezogen auf gleiche $\gamma$-Äquivalente gemessen mit der Ionisationskammer hinter 0,5 cm Pb.

Dieses Verhältnis stellt noch nicht das wahre Quantenverhältnis dar, weil die Zählrohre eine Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweisen. Man kann die Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohrs dem Produkt aus Absorptionskoeffizient der $\gamma$-Strahlen mal der praktischen Reichweite der erzeugten Elektronen in der Zählrohrwand proportional setzen. Es errechnet sich so für 1,88 und 2,65 e-MV ein Verhältnis der Ansprechwahrscheinlichkeiten von 1 : 1,29. Genau den gleichen Wert erhält man aus der Beziehung $1 : (h\nu_2/h\nu_1)^{3/4}$[3]). Berücksichtigt man diesen Umstand, so ergibt sich für das Quantenverhältnis oberhalb 1,5 e-MV für $\gamma$-äquivalente Präparate Ra : RdTh $= 1 : 0{,}903 \pm 0{,}030$.

*6. Ausbeute auf gleiche Quantenzahlen.* Das Ausbeuteverhältnis bezogen auf gleiche $\gamma$-Äquivalente nach Ziff. 4 betrug Ra : RdTh $= 1 : 0{,}788 \pm 0{,}035$. Durch Division mit dem eben abgeleiteten Quantenverhältnis ergibt sich für die *Ausbeute bezogen auf gleiche wirksame Quantenzahlen*

$$\text{Ra} : \text{RdTh} = 1 : 0{,}873 \pm 0{,}049.$$

In früheren Arbeiten ergab sich bei der Ausbeutebestimmung mit Hilfe der Aktivierung von Silber oder mit der Umwandlung von Bor oder Lithium

---

[1]) Vgl. J. Chadwick u. M. Goldhaber, l. c. — [2]) C. D. Ellis u. D. Skobeltzyn, Nature **127**, 125, 1931. — [3]) H. J. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 437, 1935.

durch langsame Neutronen ein Verhältnis 1 : 0,5. Man sieht, daß bei geschwindigkeitsunabhängigem Nachweis der Neutronen und bei Berücksichtigung des Quantenverhältnisses die Ausbeuten sich weniger stark unterscheiden. Die Ausbeute nimmt aber auch nach diesen Messungen mit zunehmender Quantenenergie ab. Der Wirkungsquerschnitt der $\gamma$-Strahlen durchläuft für diesen Prozeß offenbar ein Maximum. Dieses Maximum kann entweder zwischen der Anregungsgrenze und den wirksamen Wellenlängen des Ra-Präparates liegen oder zwischen denen des Ra- und RdTh-Präparates. Der einzige sonst bekannte analoge Umwandlungsvorgang, nämlich die Zerspaltung von Deuterium, zeigt für die gleichen Strahlenarten unzweifelhaft das umgekehrte Verhalten. Für Deuterium ist aus der Strahlung des Radiums mit Folgeprodukten allein die Linie bei 2,22 e-MV wirksam, die nach der erwähnten Messung von Ellis und Skobeltzyn 3,2mal schwächer ist als die bei 1,78. Setzt man das voraus, so folgt aus dem von uns bestimmten Quantenverhältnis der Präparate für Deuterium ein wirksames Quantenverhältnis von $(1/4{,}2) : 0{,}90 = 1 : 3{,}8$ bei gleichem $\gamma$-Äquivalent der Präparate. Chadwick und Goldhaber haben das Verhältnis bei Deuterium zu 1 : 27 bestimmt. Auch wenn man auf wirksame Quanten umrechnet, bleibt also ein starker Anstieg der Ausbeute mit zunehmender Quantenenergie bestehen, nämlich 1 : 7,1. Denn bei diesem Verfahren gestattete die Messung direkt die Zählung der Elementarprozesse.

*Zusammenfassung.*

1. Mit einer Anordnung, die Neutronen praktisch geschwindigkeitsunabhängig nachzuweisen gestattet, wurde die relative Ausbeute bei der Auslösung von Neutronen aus Beryllium durch $\gamma$-Strahlen verschiedener Quantenenergie (Ra, RaTh) neu gemessen.

2. Das dafür benötigte Verhältnis der von den Präparaten ausgehenden Quanten mit Energien, die 1,5 e-MV übersteigen, wurde mit einem Zählrohr bei verschiedener Filterung der Strahlenquelle bestimmt.

3. Bezogen auf die gleiche Anzahl von wirksamen Quanten ergab sich ein Ausbeuteverhältnis Ra : RdTh = 1 : 0,873. Die Ausbeute nimmt also mit steigender Quanten-Energie ab.

Herrn Prof. Bothe danken wir für sein Interesse an dieser Untersuchung, der Heraeus-Vacuumschmelze A.-G. für die leihweise Überlassung von 2 kg reinem Berylliummetall.

*Heidelberg*, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für med. Forschung, Februar 1936.

# Die Größe der Streu- und Sekundärstrahlung harter $\gamma$-Strahlen.

Von **W. Gentner** in Heidelberg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936.)

Mit einer lichtstarken Anordnung wird die Streu- und Sekundärstrahlung der ThC″-Strahlen in Abhängigkeit von der Schichtdicke für Al und Pb aufgenommen. Für sehr dünne Sekundärstrahler ist die Strahlungsintensität in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen aus Compton-Effekt und Paarbildung mit Vernichtungsstrahlung. Größere Schichtdicken zeigen eine zusätzliche Strahlung. Die Resultate werden diskutiert und mit einer früheren Arbeit von Bothe und Horn verglichen.

*1. Ziel der Untersuchung.* Eine erhebliche Zahl von Untersuchungen über die Zusammensetzung der Streu- und Sekundärstrahlung harter $\gamma$-Strahlen ist von verschiedener Seite ausgeführt worden. Aus Intensitätsgründen wurden dabei meist ziemlich dicke Sekundärstrahler angewendet, so daß die ursprüngliche Sekundärstrahlung schon im Innern des Strahlers wesentliche Veränderungen erfuhr. Durch Messungen an dünnen Schichten haben dann Bothe und Horn[1]) gezeigt, daß diese Veränderungen sehr verwickelter Art sind und nicht nur ihre Intensität, sondern auch die Wellenlängen der zur Messung kommenden Sekundärstrahlen beeinflussen. Indessen gaben auch diese Messungen kein klares Bild von den quantitativen Verhältnissen.

Wie nun in einer kurzen Mitteilung[2]) bereits berichtet, ist es jetzt gelungen, durch Messungen an extrem dünnen Schichten die Dinge quantitativ einwandfrei zu klären. Die vorliegende Mitteilung hat die Aufgabe, die neuen Messungen näher zu beschreiben und die Schlußfolgerungen über die quantitativen Verhältnisse für die Streu- und Sekundärstrahlung der ThC″-Strahlen ($h\nu = 2{,}65 \cdot 10^6$ e-Volt) darzulegen. In Anlehnung an die Messungen von Bothe und Horn wurde ebenfalls ein Winkel von $114^0$ zwischen Primär- und Sekundärstrahlrichtung benutzt und unter diesem Winkel die Anstiegkurve von möglichst kleinen Schichtdicken an für Al und Pb verfolgt. Dadurch war eine Anschlußmöglichkeit zwischen den beiden Messungen gegeben. Die Hauptforderung, die an eine Wiederholung der Versuche von Bothe und Horn gestellt werden mußte, war die Anwendung einer lichtstärkeren Apparatur, um die Messungen auf wesentlich

---

[1]) W. Bothe u. W. Horn, ZS. f. Phys. **88**, 683, 1934. — [2]) W. Bothe u. W. Gentner, Naturwissensch. **24**, 171, 1936.

kleinere Schichtdicken ausdehnen zu können. Denn es war anzunehmen, daß sich bei noch kleineren Schichtdicken die Verhältnisse immer klarer und einfacher gestalten und sich leichter einer eindeutigen Erklärung zugänglich erweisen.

*2. Versuchsanordnung.* Es wurde eine Anordnung gewählt, die schematisch in Fig. 1 und im Bild in Fig. 2 dargestellt ist. Die Quelle ($Q$) war ein Radiothorpräparat von 22 mg Radiumäquivalent, dessen Strahlung

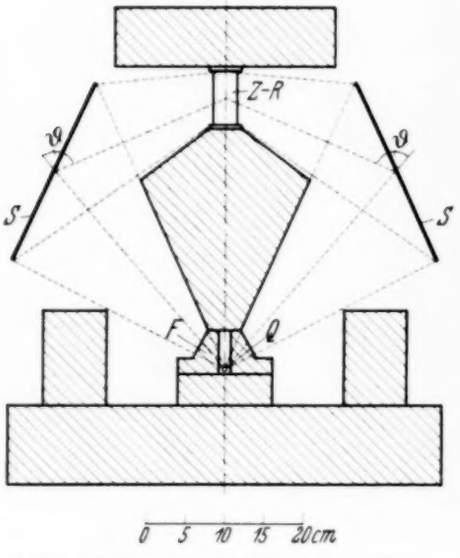



Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

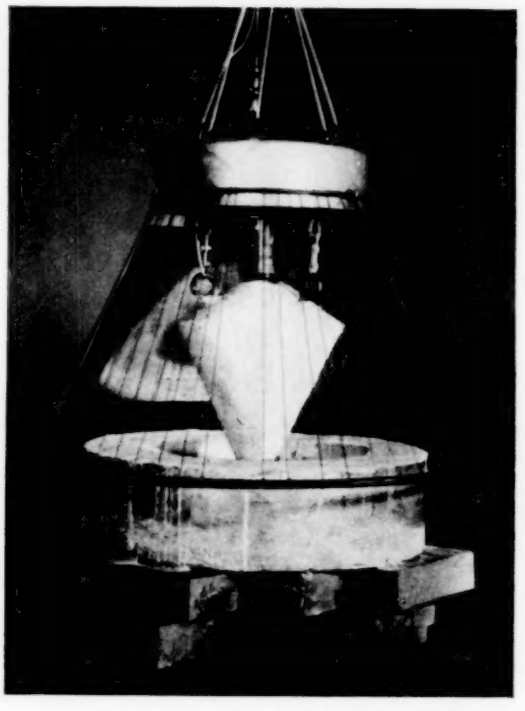


Fig. 2. Bild der Anordnung. Der vordere Teil des Sekundärstrahlers ist abgenommen.

durch 3,5 cm Pb ($F$) vorgefiltert wurde. Zwischen Präparat und Zählrohr ($Z$-$R$) befand sich ein Bleikörper von 25 cm Dicke, der mit dem über dem Zählrohr liegenden Bleischutz mechanisch verbunden, über einen Flaschenzug an der Decke befestigt war. Der Sekundärstrahler ($S$) war so angeordnet, daß er in seiner Größe der Öffnung des Primärbündels und in seiner Lage im Mittel einen Winkel ($\vartheta$) von $114^0$ zwischen Primär- und Sekundärrichtung entsprach. Eigentlich hätte die Form des Sekundärstrahlers einem Toroid entsprechen sollen, aber wegen der endlichen Ausdehnung des Präparates und des Zählrohrs konnte zur Vereinfachung die Form eines Kegelstumpfes gewählt werden. Die Sekundärstrahler lagen auf dünnem Nähgarn, das zwischen einem oberen und unteren Eisenring in kurzen Abständen gespannt war. Die ganze Anordnung stand in der Mitte eines größeren Raumes,

wo der kleinste Abstand zwischen Präparat und Zimmerwand 4 m betrug, so daß die allgemeine Streustrahlung auf einen sehr kleinen Betrag vermindert war.

Das Zählrohr hatte einen Durchmesser von 3 cm und eine Länge von 7 cm: die Zählrohrwand bestand aus 2 mm Zn + 1 mm Cu, besaß also volle Sättigungsdicke für die ausgelösten Elektronen bis zur Primärhärte der $\gamma$-Strahlen. Die Trennzeit der Zählanordnung wurde zu 0,02 sec bestimmt und die gezählten Ausschläge, die nie 350/min überschritten, für die ausgelassene Zahl korrigiert. Die spontanen Ausschläge betrugen für das Zählrohr 55/min ohne eingebautes Präparat. Mit Präparat und 3,5 cm Primärfilter, aber ohne Streukörper, stieg die Ausschlagszahl auf 92/min. Wie sich durch die ersten weiter unten beschriebenen Messungen herausstellte, trat aus den Bleiflächen, namentlich des Filters $F$, eine starke Positronenstrahlung aus, welche in der umgebenden Luft und Teilen der Apparatur Vernichtungsstrahlung erzeugte. Diese starke Vernichtungsstrahlung wurde durch einen dicken Paraffinüberzug größtenteils unschädlich gemacht, der alle Bleiflächen überdeckte, die im primären Strahlungsfeld lagen. Diese Maßnahme drückte die Ausschlagszahl von 92 auf 78/min herunter. Also war für nahezu die Hälfte der Erhöhung des Nulleffektes eine Vernichtungsstrahlung verantwortlich zu machen, entsprechend der Entmaterialisation von vagabundierenden Positronen in der umgebenden Luft.

Die Sekundärstrahler hatten eine strahlende Oberfläche von 3740 cm$^2$: für die dünnsten Pb-Strahler (0,06 und 0,1 mm Pb) bestanden sie aus 18 senkrechten, trapezförmigen Streifen, die auf einer Folienwalze im Institut hergestellt waren. Die Intensität der Streustrahlung ist aus den Ordinaten der ersten Kurven direkt zu entnehmen.

*3. Vorversuche.* Zur Prüfung der Intensitätsverhältnisse wurde zunächst eine Anstiegskurve für Pb aufgenommen, die in Fig. 3 (obere Kurve) wiedergegeben ist. Der Fehler beträgt für die kleinsten Intensitäten 3 % und nimmt nach größeren Intensitäten hin ab. Die Dicke des Streustrahlers ist hierbei wie auch in den folgenden Abbildungen immer in Elektronen pro cm$^2$ angegeben. Aus der starken Krümmung, die diese Kurve in ihrem Anfangsteil aufweist, konnte auf eine überlagerte Komponente geschlossen werden, die schon bei sehr geringer Schichtdicke ihre Sättigungsintensität erreicht. Ihr Ursprung wurde in einer Positronenstrahlung vermutet.

Die Bestätigung dafür wurde durch Aufnahme derselben Anstiegskurve erbracht, nachdem alle Teile, wie oben erwähnt, mit einem $\sim$ 0,3 cm dicken Paraffinüberzug verkleidet waren (Fig. 3, untere Kurve). Dadurch ver-

schwand die anfänglich starke Krümmung; bildet man jetzt die Differenz der Anstiegskurven mit und ohne Paraffin, so ergibt sich eine Kurve, wie sie in der Fig. 3 gestrichelt eingezeichnet ist. Die überlagerte Komponente hat danach eine Sättigungsdicke bis ungefähr 0,05 cm Pb, was sich gut mit der Vorstellung der Emission eines kontinuierlichen Positronenspektrums aus der Umgebung der Quelle mit der zu erwartenden Maximalenergie

$$2{,}6 \cdot 10^6 - 1{,}0 \cdot 10^6 = 1{,}6 \cdot 10^6 \text{ e-Volt}$$

vereinbaren läßt. Die überlagerte Komponente bildet sich also so aus, daß bei einer Dicke des Sekundärstrahlers, welche kleiner ist als die Reichweite der Positronen, die aus der Richtung der Quelle kommenden Positronen nur zum Teil eingefangen werden und sich erst in größerer Entfernung vom Sekundärstrahler entmaterialisieren, wodurch sie dem Nachweis entgehen.

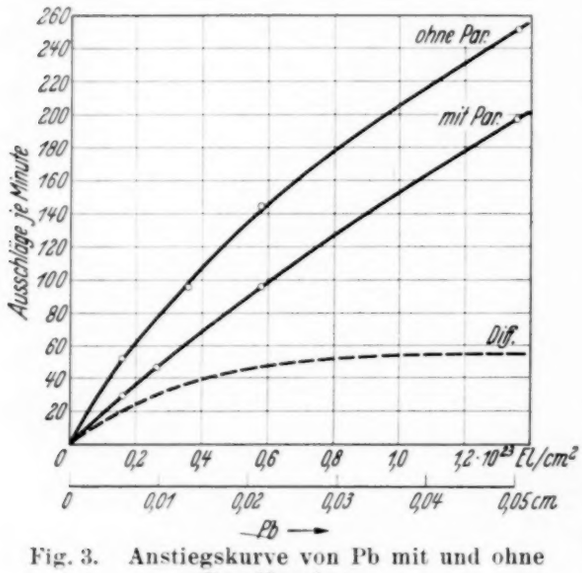



Fig. 3. Anstiegskurve von Pb mit und ohne Paraffinschutz.

*4. Anstiegskurve dünner Al- und Pb-Sekundärstrahler.* Nach diesen Vorversuchen konnte dazu übergegangen werden, einen Vergleich der Anstiegskurven eines Sekundärstrahlers mit niederer Ordnungszahl (Al) und hoher Ordnungszahl (Pb) vorzunehmen. Da aber der Verdacht nahelag, daß auch trotz dem Paraffinschutz kleinere schwer zu beurteilende Störungen durch vagabundierende Positronen hervorgerufen werden, so wurde bei diesen Versuchen außer dem Paraffinschutz noch am Ort des Sekundärstrahlers immer als Unterlage ein Pertinaxschirm von 1 mm Dicke benutzt. Dieser Pertinaxschirm hatte insbesondere die Aufgabe, die Aussendung und Reflexion von Positronen durch den Streustrahler in Richtung des Zählrohres zu verhindern. Natürlich wurde auch der Nulleffekt jetzt mit Pertinaxschirm gemessen. Bei diesen Messungen wurde außerdem das Zählrohr mit einem Mantel von 2 mm Pb umgeben, um die Compton-Strahlung gegenüber der hauptsächlich interessierenden Vernichtungsstrahlung herabzudrücken. Für den Winkel von 114° ist nämlich die Compton-Strahlung mit einer Wellenlänge von 39 X-E. wesentlich weicher als die Vernichtungsstrahlung mit einer Wellenlänge von 24,2 X-E.

Die Fig. 4 gibt einen Vergleich der Anstiegskurven von Pb und Al, bezogen auf gleiche Elektronenzahl/cm². Die Pb-Kurve liegt überall viel

höher als die Al-Kurve. Es kann kein Zweifel bestehen, daß dieser Überschuß so zustande kommt, daß der Pb-Streustrahler neben der Compton-Komponente noch eine starke Vernichtungsstrahlung aussendet. Diese Deutung wird weiter dadurch gesichert, daß die Pb-Kurve in ihrem Anfangsteil einen beschleunigten Anstieg aufweist, der durch die Genauigkeit des untersten Punktes mit 4,1 % gesichert ist, da bei einem linearen Anstieg dieser Punkt um 28 % höher hätte liegen müssen. Dieser beschleunigte Anstieg der Pb-Kurve hat seine Ursache darin, daß ein Teil der im Sekundärstrahler erzeugten Positronen nach außen entweicht und erst in größerer Entfernung vernichtet wird, wodurch die dazugehörigen Vernichtungsquanten zum großen Teil dem Nachweis entgehen.

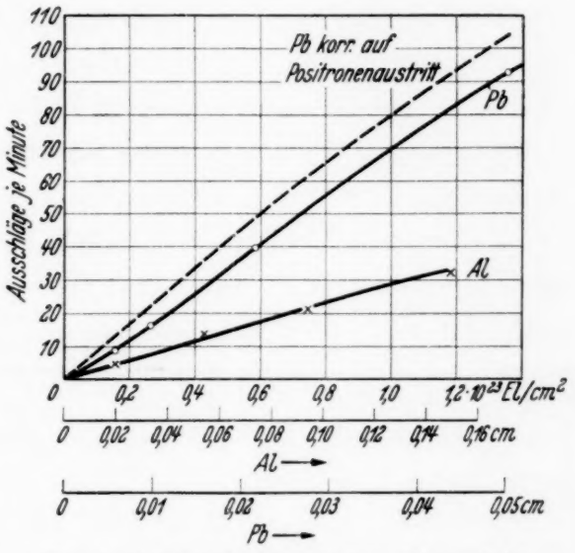



Fig. 4. Anstiegskurven dünner Pb- und Al-Strahler mit Paraffin und Pertinaxschutz und 2 mm Pb-Sekundärfilter.

Soll ein quantitativer Vergleich zwischen der Intensität der Sekundärstrahlung aus Al und Pb durchgeführt werden, so muß zunächst die Pb-Kurve mit dem Teil der der Messung entgangenen Vernichtungsstrahlung korrigiert werden. Der sich dann ergebende Verlauf der Pb-Kurve ist in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnet. Für die Berechnung dieser Korrektur wurde eine Zusammensetzung der Pb-Anstiegskurve aus Compton- und Vernichtungskomponente angenommen, wie sie in Abschnitt 5 näher dargelegt ist und ein Durchdringungsvermögen der Positronen, wie es aus Fig. 3 zu ersehen ist. Für die Al-Kurve erübrigt sich eine solche Korrektur, da hier der Anteil der Vernichtungsstrahlung ganz wesentlich geringer ist.

Die auf Positronenaustritt korrigierte Pb-Kurve und die Al-Kurve steigen mit guter Annäherung bis zu einer Schichtdicke von $0{,}6 \cdot 10^{23}$ Elektronen/cm$^2$ linear an. Daher kann in diesem Gebiet ein Intensitätsvergleich der Sekundärstrahlung von Pb und Al unter Vernachlässigung der Eigenabsorption des Streukörpers ausgeführt werden.

Es ergibt sich für die durch 2 mm Pb gefilterte Sekundärstrahlung ein Verhältnis

$$\frac{J_{\mathrm{Pb}}}{J_{\mathrm{Al}}} = 2{,}6_6.$$

Für dieselbe Schichtdicke wurde die Sekundärintensität für Pb und Al auch ohne Pb-Filterung vor dem Zählrohr zu

$$\frac{J_{Pb}}{J_{Al}} = 2{,}2$$

bestimmt. Hierbei wurde an dem Pb-Wert bei der Schichtdicke $0{,}58 \cdot 10^{23}$ Elektronen/cm² eine wie oben berechnete Korrektur von 10% für den Positronenaustritt angebracht.

*5. Vergleich der experimentellen Werte an dünnen Sekundärstrahlern mit den theoretischen Angaben.* Zur Berechnung des theoretischen Intensitätsverhältnisses wurden folgende Angaben[1]) benutzt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Primärstrahlung . . | 4,7 X-E., | $\mu_{Pb} = 0{,}471\ cm^{-1}$, | $\mu_{Al} = 0{,}101\ cm^{-1}$ |
| Compton-Strahlung. | 39 X-E., | $\mu_{Pb} = 4{,}07\ cm^{-1}$, | $\mu_{Al} = 0{,}27\ cm^{-1}$ |
| Vernichtungs-strahlung . . . . | 24,2 X-E., | $\mu_{Pb} = 1{,}70\ cm^{-1}$, | $\mu_{Al} = 0{,}225\ cm^{-1}$ |

Der Absorptionskoeffizient pro Elektron der Primärstrahlung in Pb und Al setzt sich theoretisch wie folgt zusammen:

| | Al | Pb |
|---|---|---|
| Absorption durch Compton-Effekt[2]) pro Elektron $\sigma_\varepsilon \cdot 10^{25}\ cm^2$ . . . . . | 1,234 | 1,234 |
| Absorption durch Paarbildung[3]) (Positron-Elektron) pro Elektron $\varkappa_\varepsilon \cdot 10^{25}\ cm^2$ . . . . . | 0,049 | 0,31 |
| Absorption durch Photoeffekt[4]) pro Elektron $\tau_\varepsilon \cdot 10^{25}\ cm^2$ . . . . . | — | 0,182 |
| Gesamtabsorptionskoeffizient pro Elektron $\mu_\varepsilon \cdot 10^{25}\ cm^2$ | 1,283 | 1,726 |

Da die Intensität der Sekundärstrahlung immer auf gleiche Elektronenzahl pro cm² bezogen wird, ergibt sich für die gesamte Sekundärstrahlung unter 114° die relative Ausbeute:

| | Al | Pb |
|---|---|---|
| | 100 Compton-Quanten | 100 Compton-Quanten |
| | 18 Vernichtungsquanten | 114 Vernichtungsquanten |
| Zusammen: | 118 Sekundärquanten | 214 Sekundärquanten |

[1]) W. Gentner, Journ. de physique **6**, 274, 1935. — [2]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929. — [3]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934. — [4]) H. R. Hulme, Z. McDougall, R. A. Buckingham u. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 131, 1935.

wobei berücksichtigt ist, daß auf jedes gebildete Positron zwei Vernichtungsquanten entfallen und die Compton-Strahlung eine Richtungsverteilung nach Klein-Nishina, die Vernichtungsstrahlung eine isotrope Verteilung aufweist. Diese von Bothe und Horn schon berechnete verschiedene räumliche Verteilung bewirkt eine Multiplikation der Intensität der Vernichtungsstrahlung mit dem Faktor 2,27.

$$\left(\frac{100 \cdot 2 \cdot 2{,}27 \cdot 0{,}049}{1{,}234} = 18\ \text{Al-}, \qquad \frac{100 \cdot 2 \cdot 2{,}27 \cdot 0{,}31}{1{,}234} = 114\ \text{Pb-}\begin{matrix}\text{Vernichtungs-}\\ \text{quanten}\end{matrix}\right)$$

Das obige Verhältnis läßt sich noch nicht mit den experimentellen Daten vergleichen, da noch die Wellenlängenabhängigkeit des Zählrohres eingeht. Die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres kann gleich dem Produkt aus Absorptionskoeffizient der $\gamma$-Strahlen und der mittleren Reichweite der ausgelösten Elektronen nach Varder-Schonland in der Zählrohrwand gesetzt werden. Für das Verhältnis der Ansprechwahrscheinlichkeit für die zwei Wellenlängen der Sekundärstrahlung errechnet sich

$$\frac{W\ 24{,}2\ \text{X-E.}}{W\ 39\ \text{X-E.}} = 1{,}43.$$

Bezieht man die Wellenlängenabhängigkeit des Zählrohrnachweises mit ein, so ergibt sich aus den theoretischen Daten ein Verhältnis der Sekundärstrahlmessung

$$\frac{J_{\text{Pb}}}{J_{\text{Al}}} = 2{,}09,$$

während sich das experimentelle Verhältnis zu 2,2 ergab.

Für die Anordnung mit dem 2 mm Pb-Mantel um das Zählrohr errechnet sich mit dem oben angegebenen Absorptionskoeffizienten für die beiden Komponenten der Sekundärstrahlung ein Verhältnis

$$\frac{J_{\text{Pb}}}{J_{\text{Al}}} = 2{,}56,$$

das verglichen mit dem experimentellen Verhältnis $2{,}6_6$ auch in diesem Fall eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment liefert, die besser ist, als man erwarten durfte. Neuerdings haben auch Jaeger und Hulme[1]) den theoretischen Wirkungsquerschnitt für den Materialisationseffekt der hier benutzten $\gamma$-Strahlen von ThC'' berechnet. Dieser neue Wert liegt über 20% höher als der von Bethe und Heitler errechnete. Das theoretische Verhältnis $I_{\text{Pb}}/I_{\text{Al}} = 2{,}09$ nach Bethe-Heitler ergibt sich

[1]) J. C. Jaeger u. H. R. Hulme, Proc. Roy. Soc. London (A) **153**, 443, 1936.

mit dem Wert von Jaeger-Hulme zu 2,27. Das experimentelle Ergebnis liegt also zwischen diesen beiden theoretischen Werten. Die erzielte experimentelle Genauigkeit reicht natürlich nicht aus, um zwischen diesen beiden theoretischen Werten zu entscheiden. Es muß aber bemerkt werden, daß der Wert von Jaeger-Hulme nur schwer mit der Bilanz des gesamten Absorptionskoeffizienten[1]) für Pb zu vereinbaren ist.

*6. Anstiegskurven dicker Sekundärstrahler.* Nachdem die eben beschriebenen Experimente eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen erwiesen hatten, konnte dazu übergegangen werden, die komplizierteren Verhältnisse bei der Streuung an etwas dickeren Schichten einer quantitativen Lösung zuzuführen. In Fig. 5 sind zunächst die Meßergebnisse an dickeren Al- und Pb-Strahlern wiedergegeben. Diese Messungen sind ohne Sekundärfilter und ohne Pertinaxschirm ausgeführt. Die Meßpunkte bei den größeren Dicken wurden so erhalten, daß zur Bestimmung der Sekundärintensität nur noch $^1/_9$ bzw. $^1/_{18}$ der zur Verfügung stehenden Oberfläche für Sekundärstrahler ausgenutzt wurde, da die Intensität für diese Dicken schon außerordentlich hoch war. Durch Umrechnung auf die gesamte Oberfläche wurde der Anschluß an die Messungen mit gleichen Schichtdicken hergestellt.

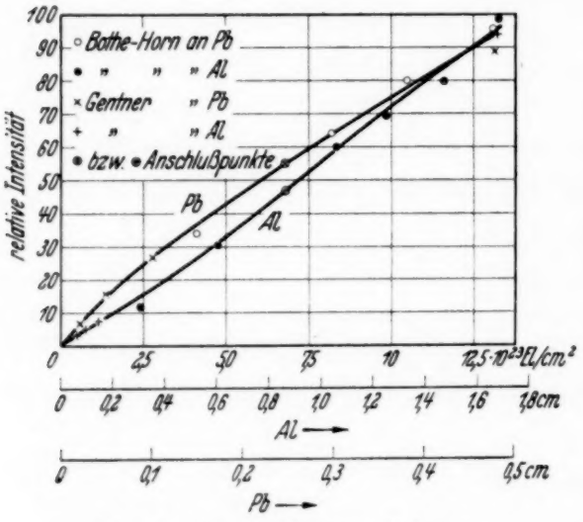



Fig. 5. Anstiegskurven dickerer Pb- und Al-Strahler.

In diese Kurven sind außerdem die früheren Messungen von Bothe und Horn eingetragen, die durch einfache Umrechnung in den Punkten ⊗ bzw. ⊕ angeschlossen sind. Man sieht, daß sich die älteren Messungen gut in die neuen Messungen einfügen. Eine Korrektur für Positronenaustritt aus dem Streukörper und Positronenstrahlung von der Quelle brauchte bei den älteren Messungen zum Vergleich nicht angebracht zu werden, da diese beiden Effekte sich zum Teil kompensieren und bei der Intensität, die dem Anschlußpunkt entspricht, nur $\sim 3\,\%$ ausgemacht hätten.

*7. Deutung der Anstiegskurven an dicken Sekundärstrahlern.* Wie an den Ergebnissen an dünnen Sekundärstrahlern bis zu einer Dicke von $0{,}6 \cdot 10^{23}$

[1]) W. Gentner u. J. Starkiewicz. Journ. de physique **6**, 340, 1935.

Elektronen/cm² gezeigt wurde, können dort die Intensitätsverhältnisse der Sekundärstrahlung an Pb und Al in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Angaben beschrieben werden. Es läßt sich daher der Verlauf der Anstiegskurven, die wegen der Selbstabsorption im Streukörper Sättigungscharakter aufweisen sollten, mit Hilfe der obigen Angaben über die Absorptionskoeffizienten und die Intensitätsverteilung der zwei Komponenten errechnen.

Die theoretische Form ist bei homogener Primärstrahlung für jede der beiden homogenen Sekundärstrahlkomponenten

$$J_d = J_\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{\mu_p + \mu_s}{\cos\varphi}\, d}\right),$$

wobei $J_d$ die bei der Schichtdicke $d$ gemessene Intensität der einen Komponente ist, ferner $\mu_p$, $\mu_s$ die Absorptionskoeffizienten der Primär- bzw. der Sekundärstrahlung des Strahlers selbst und $\varphi$ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärrichtung einerseits und der Schichtnormale andererseits, wofür ein mittlerer Winkel eingesetzt werden kann.

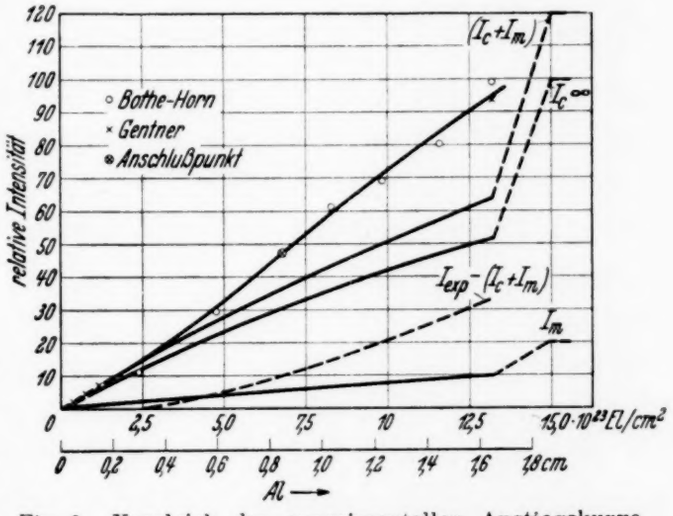



Fig. 6. Vergleich der experimentellen Anstiegskurve von Al mit dem theoretischen Verlauf aus Compton-Komponente $I_c$ und Vernichtungskomponente $I_m$.

In Fig. 6 und 7 sind mit den in Abschnitt 5 angegebenen Absorptionskoeffizienten und den dort angegebenen Intensitätsverhältnissen zwischen Compton- und Vernichtungskomponente die theoretischen Anstiegskurven für Al und Pb getrennt eingezeichnet. Man sieht, daß die experimentelle Anstiegskurve sowohl für Al als auch für Pb bei größeren Schichtdicken noch ein ganzes Stück den theoretischen Verlauf zeigt, um dann aber wesentlich steiler anzusteigen als aus dem theoretischen Verlauf zu erwarten wäre. Besonders auffällig ist hierbei das Verhalten der Al-Kurve, die zwischen den Schichtdicken 3 und $5 \cdot 10^{23}$ Elektronen/cm² sogar einen beschleunigten Anstieg aufweist.

Die zusätzliche Sekundärstrahlung, also die Differenz zwischen der experimentellen Anstiegskurve und dem theoretischen Verlauf ist in beiden Abbildungen gestrichelt eingezeichnet. Diese Zusatzstrahlung tritt beim

Aluminium deutlich stärker in Erscheinung als beim Blei. In beiden Fällen steigt sie stark beschleunigt mit der Schichtdicke. Daher wird sie am einfachsten gedeutet als mehrfach gestreute Compton-Strahlung, wie bei Bothe und Horn ausführlich dargelegt. Beim Blei könnte außerdem noch Vernichtungsstrahlung hinzukommen, welche erst durch einen Streuprozeß im Sekundärstrahler selbst in das Zählrohr geraten ist. Daß trotzdem die Intensität dieser Zusatzstrahlung beim Blei geringer ist, ist ohne weiteres verständlich aus der stärkeren Selbstabsorption im Blei-Sekundärstrahler, da sich bei diesen größeren Wellenlängen schon die Photoabsorption geltend macht, die für Pb viel stärker ins Gewicht fällt.

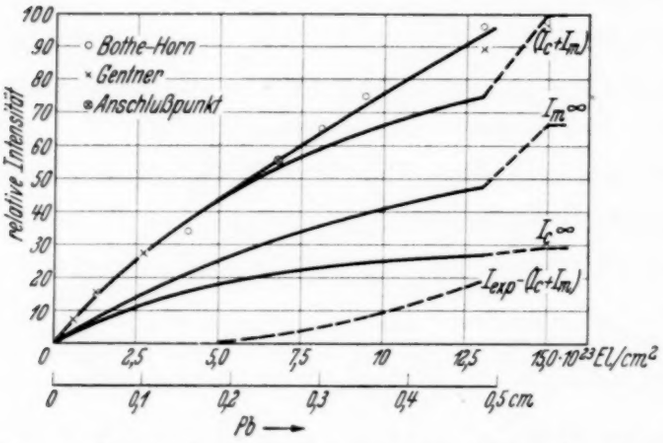



**Fig. 7. Vergleich der experimentellen Anstiegskurve von Pb mit dem theoretischen Verlauf aus Compton-Komponente $I_c$ und Vernichtungskomponente $I_m$.**

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Streuung und Sekundärstrahlung an genügend dünnen Strahlern mit befriedigender Genauigkeit durch die theoretischen Werte der Compton-Strahlung nach Klein-Nishina und der Vernichtungsstrahlung mit isotroper Verteilung beschreiben lassen. Bei größeren Schichtdicken des Strahlers (Größenordnung $10 \cdot 10^{23}$ Elektronen/cm$^2$) treten bereits durch Mehrfachstreuung zusätzliche Intensitäten auf, die den reinen Verlauf der Anstiegskurven verändern und rechnerisch sehr schwer exakt zu erfassen sein dürften. Man erkennt daraus, daß selbst die Schichtdicken, die von Bothe und Horn benutzt wurden, noch nicht genügend dünn waren, um auf die wahren Intensitäten schließen zu können. Der zu kleine Anteil der Vernichtungsstrahlung unter $114^0$ wurde bei diesen Messungen besonders durch die Beziehung auf Al als reinen Compton-Strahler vorgetäuscht, das bei diesen Dicken neben der einfachen Compton-Strahlung bereits einen beträchtlichen Anteil an Vielfachstreuung aufweist.

Weiter besagen diese Ergebnisse, daß erst recht aus den Absorptionskurven an so dicken Streustrahlern, wie sie frühere Autoren benutzten, kaum richtige Ergebnisse über die Intensität der einzelnen Komponenten gezogen werden können. Denn die Vielfachstreuung wird sich in ihren Wellenlängen in einem breiten Band um die primäre Compton-Strahlung herumlagern

und kaum von ihr zu trennen sein. Andererseits kann die Vielfachstreuung auch Intensitäten in weit entfernten Wellenlängengebieten vortäuschen, wie von Bothe und Horn ausgeführt. Der einzig gangbare Weg, um diesen schwer zu übersehenden Verhältnissen auszuweichen, scheint daher die Messung an genügend dünnen Schichtdicken zu sein.

*Zusammenfassung.*

1. Mit einer lichtstarken Anordnung, die gegen den Einfluß vagabundierender Positronen geschützt war, wurde die Anstiegskurve für die Sekundärstrahlung der ThC″-Strahlen an Aluminium- und Bleischichten von möglichst geringer Dicke unter 114° gemessen.

2. Es ergab sich für genügend dünne Sekundärstrahler ein Intensitätsverhältnis der Sekundärstrahlung von Blei zu Aluminium, das in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen über den Compton-Effekt und die Paarbildung steht, wenn man für die Compton-Strahlung die von Klein-Nishina berechnete Richtungsverteilung, für die Vernichtungsstrahlung der Positronen isotrope Richtungsverteilung annimmt.

3. Bei größeren Schichtdicken wurde in Übereinstimmung mit Bothe und Horn eine zusätzliche Strahlung beobachtet, die in der Hauptsache auf mehrfache Compton-Streuung zurückgeführt werden kann.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich herzlich für sein Interesse und die Diskussionen, die die Anregung zur Ausdehnung der Messungen auf kleinere Schichtdicken gegeben haben.

*Heidelberg*, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, März 1936.

# Raman-Spektren einiger organischer Säuren und ihrer Derivate im geschmolzenen Zustande.

Von **V. N. Thatte** und **D. Y. Askhedkar** in Nagpur (Indien).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1936.)

Die Raman-Spektren derjenigen organischen Verbindungen, die bei Zimmertemperatur fest sind, werden im allgemeinen in Lösung mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

In mehreren Fällen hat sich herausgestellt, daß die Raman-Verschiebungen infolge des Einflusses des Lösungsmittels Veränderungen sowohl in der Größe der Verschiebung wie in der Intensität erleiden. Es ist daher von Interesse, die Raman-Spektren verschiedener Substanzen in verschiedenen physikalischen Zuständen zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit dem geschmolzenen Zustande befaßt.

Die Substanzen waren in einem Woodschen Rohr enthalten, das sich längs der Achse eines elektrischen Ofens befand. Dieser hatte ein Seitenfenster, durch das Licht von einer Quarzquecksilberlampe auf die Schmelze fallen konnte. Die Spektren wurden mit einem Hilgerschen E 3-Quarzspektrographen aufgenommen. Die untersuchten Substanzen waren von Kahlbaum bezogen. Die Tabellen 1 bis 6 stellen die Meßergebnisse an den untersuchten Raman-Verschiebungen zusammen. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt.

Tabelle 1. Natriumacetat. $CH_3(COONa) \cdot 3\,H_2O$.

| Verschobene Linien: Wellenlänge im Vakuum | Intensität | Wellenzahl ($cm^{-1}$) | Erregende Linie | Differenz der Wellenzahlen $\Delta\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 4700,9 | (0) | 21272 | 4358,3 (22938 $cm^{-1}$) | 1666 |
| 4648,6 | (2) | 21511 | ,, | 1427 |
| 4625,8 | (1) | 21618 | ,, | 1320 |
| 4601,1 | (1) diffus | 21734 | 4046,6 (24705 $cm^{-1}$) | 2971 |
| 4548,3 | (3) | 21986 | 4358,3 | 952 |
| 4500,9 | (1) | 22218 | ,, | 720 |

Natriumacetat in wässeriger Lösung:

(1)*) 647, 925, 1346, 1411, 1649, 2934,

(2)**) 922, 1345, 1412, 1735.

Natriumacetat geschmolzen: 720, 952 (3), 1320, 1427 (2), 1666, 2971.

*) Dadieu u. Kohlrausch. — **) Ghosh u. Kar.

*Natriumacetat*, $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$. Dieses Salz wurde zweimal aus wässeriger Lösung umkristallisiert; das dazu verwendete Wasser war vorher unter vermindertem Druck destilliert worden. Die beim Schmelzen der Kristalle entstehende Flüssigkeit war sehr klar und für die Aufnahme der starken Linien war eine Belichtung von nur wenigen Stunden nötig.

Die lichtstarken Verschiebungen sind $\Delta\nu = 952$ und 1427; die erstere stammt von der C—C-Bindung und die letztere von der aliphatischen C—H-Bindung. Diese beiden verschobenen Linien, sowie solche bei $\Delta\nu = 1345$, 1649, 2971 sind im Raman-Spektrum der wässerigen Lösung dieser Verbindung gefunden worden[1]). Die Linie $\Delta\nu = 1345$, die in der wässerigen Lösung sehr stark ist, tritt in der Schmelze nur sehr schwach auf.

Tabelle 2. Monochloressigsäure. $CH_2Cl \cdot COOH$.
Schmelzpunkt 62,5° C.

| Verschobene Linien: Wellenlänge im Vakuum | Intensität | Wellenzahl ($cm^{-1}$) | Erregende Linie | Differenz der Wellenzahlen $\Delta\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 4715,8 | (0) | 21205 | 4358,3 (22938 $cm^{-1}$) | 1733 |
| 4648,5 | (1) | 21512 | .. | 1426 |
| 4598,7 | (1) breit | 21745 | 4046,6 (24705 $cm^{-1}$) | 2960 |
| 4563,6 | (0) | 21912 | 4358,3 | 1026 |
| 4534,8 | (1) | 22052 | .. | 886 |
| 4517,1 | (3) | 22138 | .. | 800 |
| 4477,1 | (0) | 22336 | .. | 602 |
| 4439,0 | (1) | 22528 | .. | 390 |
| 4407,5 | (1) | 22689 | .. | 249 |
| 4199,2 | (1) | 23814 | 4046,6 | 891 |
| 4182,7 | (2) | 23908 | .. | 797 |

Monochloressigsäure*) in wässeriger Lösung:
$\Delta\nu =$ 433, 805, 1423, 1600, 1721, 2962, 2982;

Monochloressigsäure geschmolzen:
$\Delta\nu =$ 249, 390, 602, 800 (3), 886, 1026, 1426 (1), 1733, 2960 (breit).

*) Ghosh u. Kar.

*Die Chloressigsäuren.* Die Raman-Spektren der drei Chloressigsäuren in der Schmelze sind linienreich, und da die allgemeine Schwärzung nicht stark ist, wurden einige der schwächeren Linien durch lange Belichtung sichtbar. Die Meßergebnisse der Raman-Verschiebungen sind in den Tabellen 2 bis 4 gegeben. Die Verschiebungen stimmen im allgemeinen mit den Ergebnissen einer früheren Arbeit überein[2]).

[1]) A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138**, 635, 1929; M. Ghosh u. K. C. Kar, Journ. phys. chem. **35**, 1735, 1931. — [2]) V. N. Thatte u. A. S. Ganesan, Phil. Mag. (7) **12**, 823, 1931.

Tabelle 3. Dichloressigsäure. $CHCl_2COOH$.
(Bei Zimmertemperatur flüssig.)

| Verschobene Linien: Wellenlänge im Vakuum | Intensität | Wellenzahl ($cm^{-1}$) | Erregende Linie | Differenz der Wellenzahlen $\Delta\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 4718,8 | (0) | 21191 | 4358,3 (22938 $cm^{-1}$) | 1747 |
| 4651,8 | (1) | 21497 | .. | 1441 |
| 4603,8 | (1) diffus | 21721 | 4046,6 (24705 $cm^{-1}$) | 2984 |
| 4539,6 | (1) | 22028 | 4358,3 | 910 |
| 4515,0 | (2) | 22148 | .. | 790 |
| 4493,7 | (2) | 22253 | .. | 685 |
| 4446,8 | (5) | 22488 | .. | 450 |
| 4414,4 | (2) breit | 22653 | .. | 285 |
| 4397,7 | (1) | 22739 | .. | 199 |
| 4322,4 | (0) | 23135 | .. | — 197 |
| 4307,4 | (0) | 23215 | .. | — 277 |
| 4276,6 | (0) | 23383 | .. | — 445 |
| 4180,9 | (2) | 23918 | 4046,6 | 787 |
| 4163,1 | (1) | 24020 | .. | 685 |
| 4121,8 | (2) | 24261 | .. | 444 |

Tabelle 4. Trichloressigsäure. $CCl_3 \cdot COOH$.
Schmelzpunkt 56° C.

| Verschobene Linien: Wellenlänge im Vakuum | Intensität | Wellenzahl ($cm^{-1}$) | Erregende Linie | Differenz der Wellenzahlen $\Delta\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 4722,4 | (1) | 21176 | 4358,3 (22938 $cm^{-1}$) | 1762 |
| 4672,7 | (1) | 21401 | .. | 1537 |
| 4636,0 | (0) | 21570 | .. | 1368 |
| 4566,7 | (0) | 21897 | .. | 1041 |
| 4520,9 | (1) | 22119 | .. | 819 |
| 4492,0 | (1) | 22262 | .. | 676 |
| 4444,8 | (4) | 22498 | .. | 440 |
| 4415,3 | (2) | 22648 | .. | 290 |
| 4395,9 | (0) | 22748 | .. | 190 |
| 4305,5 | (0) | 23226 | .. | — 288 |
| 4161,1 | (0) | 24032 | 4046,6 (24705 $cm^{-1}$) | 673 |
| 4120,6 | (1) | 24268 | .. | 437 |

Trichloressigsäure*) in wässeriger Lösung:
264, 286, 414, 430, 653, 755, 836, 1449;
Trichloressigsäure geschmolzen: 190, 290 (2), 440 (4), 676, 819, 1041, 1368, 1537, 1762.

*) Ghosh u. Kar.

Fig. 1 zeigt die Raman-Verschiebungen von Essigsäure und den drei Chloressigsäuren in der Schmelze. Die kürzeren Verschiebungen erscheinen um so zahlreicher, je mehr Wasserstoffe der $CH_3$-Gruppe durch Chlor ersetzt sind.

Auch werden diese Verschiebungen mit zunehmendem Molekulargewicht merkbar kleiner. Diese kleineren Verschiebungen sind sicherlich auf das Vorhandensein von Chlor zurückzuführen, da Verschiebungen in diesen Gegenden auch bei Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gefunden werden.

Die Verschiebungen $\Delta\nu = 620, 1760, 1030$, die der Gruppe O=C—O zugeschrieben werden, finden sich hier bei den Chloressigsäuren. Bei der Trichloressigsäure fehlt die Verschiebung 1430, wahrscheinlich, weil hier keine aliphatische C—H-Bindung vorhanden ist.

Jedoch finden sich bei 1370 und 1540 zwei weitere verschobene Linien. Die bei $\Delta\nu = 1540$ ist im Raman-Spektrum des Tetrachlorkohlenstoffs

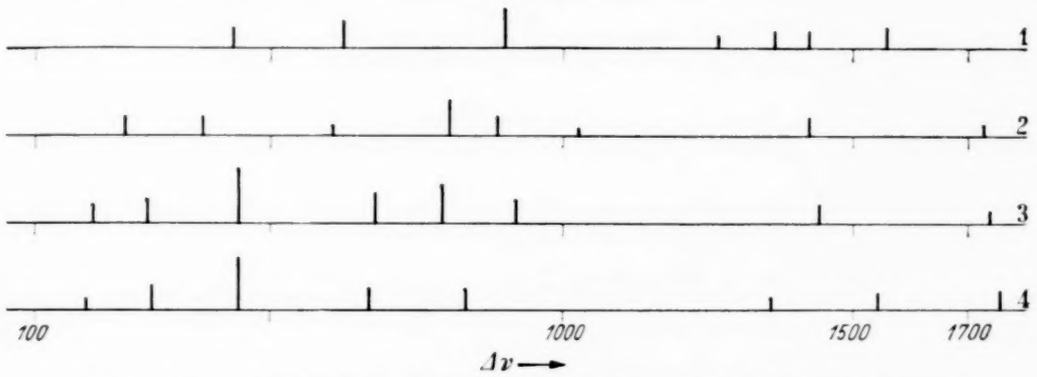



Fig. 1. Raman-Verschiebungen von Essigsäure und den drei Chloressigsäuren in der Schmelze.
1. Essigsäure, 2. Monochloressigsäure, 3. Dichloressigsäure, 4. Trichloressigsäure

beobachtet worden. Die bei $\Delta\nu = 440$ tritt bei der Di- und Trichloressigsäure stark auf. Auch die entsprechenden antistokesschen Linien finden sich in den Tabellen für diese Säuren. Auch diese Verschiebung tritt im Spektrum des Tetrachlorkohlenstoffs stark bei $\Delta\nu = 459$ auf.

Bennett und Daniels[1]), die die ultraroten Absorptionsspektren dieser Säuren in wässerigen Lösungen untersucht haben, fanden eine allmähliche Verschiebung des Absorptionsbandes von 5,89 $\mu$ für Essigsäure nach 5,75 $\mu$ in Trichloressigsäure. Für Mono- und Dichloressigsäure liegt das Absorptionsband zwischen diesen Werten. Eine derartig fortschreitende Änderung findet sich auch bei der Raman-Linie $\Delta\nu = 1750$ (5,7 $\mu$) in den Spektren der drei Chloressigsäuren (vgl. Fig. 1).

*Citronensäure*, $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$. Die mit der geschmolzenen Säure aufgenommenen Linien sind sehr diffus und auch die kontinuierliche Schwärzung ist beträchtlich. Die gemessenen Verschiebungen entsprechen denen der Gruppe O=C—O.

[1]) W. H. Bennett u. F. Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 50, 1927.

Tabelle 5. Citronensäure. $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$.
Schmelzpunkt ungefähr 154° C.

| Verschobene Linien: Wellenlänge im Vakuum | Intensität | Wellenzahl ($cm^{-1}$) | Erregende Linie | Differenz der Wellenzahlen $\Delta\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 4717,2 | (0) | 21199 | 4358,3 (22938 $cm^{-1}$) | 1739 |
| 4652,0 | (1) | 21496 | .. | 1442 |
| 4603,8 | (breit) | 21721 | 4046,6 (24705 $cm^{-1}$) | 2984 |
| 4573,1 | (1) | 21867 | 4358,3 | 1071 |
| 4531,4 | (1) | 22068 | .. | 870 |
| 4440,4 | (1) | 22520 | .. | 418 |
| 4281,0 | (0) | 23359 | .. | — 421 |

Kristall*): $\Delta\nu = 260{,}9$. 2960,3. 2995,3.

Citronensäure in wässeriger*) Lösung: $\Delta\nu = 391$. 811,3. 884. 944. 1077. 1439. 1730,8. 2951,1. 3003,3.

Citronensäure geschmolzen: $\Delta\nu = 418$. 870. 1071. 1442. 1739. 2984 (breit).

*) Nisi.

Daneben tritt eine geringere Verschiebung $\Delta\nu = 418$ auf. Derartige kleinere Verschiebungen sind auch in den Spektren der Alkyloxalate und -malonate bemerkt worden und sind möglicherweise für die zwei- und dreibasischen Säuren charakteristisch.

Die Raman-Spektren von Citronensäure als Kristall und in wässeriger Lösung sind von Nisi[1]) untersucht worden; seine Ergebnisse sind der Tabelle 5 angefügt. Aus den in dieser Tabelle gegebenen Werten scheint hervorzugehen, daß die Raman-Spektren der Schmelze und der wässerigen Lösung einander sehr ähnlich sind. Die Verschiebung $\Delta\nu = 260{,}9$ findet sich nur beim Kristall; sie stellt wahrscheinlich eine Frequenz dar, die mit dem Kristallgitter zusammenhängt und deswegen in den Spektren der Citronensäure in der Schmelze und in wässerigen Lösungen fehlt.

*Benzoesäure*, $C_6H_5COOH$. Die geschmolzene Säure lieferte eine klare Flüssigkeit, und das Spektrum zeigte viele Linien. Die intensivste Linie im Benzoesäurespektrum ist 1006. Diese Verschiebung (998) wurde mit den symmetrischen Schwingungen des Benzolringes identifiziert. Dagegen fehlt die Benzolverschiebung $\Delta\nu = 851$ im Spektrum der Benzoesäure, und die Verschiebung 1172 ist sehr schwach, da die ihnen entsprechenden Schwingungen durch einseitige Belastung des Ringes geschwächt werden.

[1]) H. Nisi, Jap. Journ. Phys. **7**. 1. 1931.

Tabelle 6. Benzoesäure. $C_6H_5 \cdot COOH$.
Schmelzpunkt 121° C.

| Verschobene Linien Wellenlänge im Vakuum | Intensität | Wellenzahl ($cm^{-1}$) | Erregende Linie | Differenz der Wellenzahlen $\Delta\nu$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 4721,1 | (0) | 21182 | 4358,3 (22938 $cm^{-1}$) | 1756 |
| 4705,51 | (0) | 21251 | .. | 1687 |
| 4697,13 | (1) | 21290 | .. | 1648 |
| 4687,4 | (3) | 21334 | .. | 1604 |
| 4676,1 | (1) | 21385 | .. | 1553 |
| 4616,5 | (1) | 21661 | 4046,6 (24705 $cm^{-1}$) | 3044 |
| 4594,3 | (1) | 21766 | 4358,3 | 1172 |
| 4573,8 | (1) | 21864 | .. | 1074 |
| 4559,3 | (3) | 21932 | .. | 1006 |
| 4516,5 | (0) | 22143 | .. | 795 |
| 4480,0 | (2) | 22321 | .. | 617 |
| 4440,5 | (1) | 22520 | .. | 418 |
| 4395,2 | (1) | 22752 | 4358,3 → | 186 |
| | | | 4046,6 → | 1953 |
| 4391,5 | (1) | 22771 | 4358,3 | 167 |

Benzoesäure geschmolzen: $\Delta\nu$ = 186 (1), 418 (1), 617 (2), 795 (0), 1006 (3), 1172 (1), 1604 (3), 1648 (1), 1687 (0), 3044 (1);

Benzoesäure*), Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln: $\Delta\nu$ = 172 (1), 612 (3), 787 (2b), 998 (5), 1185 (2), 1279 (2), 1601 (5), 1670 (3), 3068 (5b).

*) Dadieu u. Kohlrausch.

Den hier angegebenen Raman-Linien $\lambda_R$ = 4395,2 und 4440,5 Å entsprechen wahrscheinlich dicht dabeiliegende Linien ($\lambda_R$ = 4397,2 und 4438,4 Å) im Benzolspektrum, das Bhagavantam[1]) und Dabadghao[2])

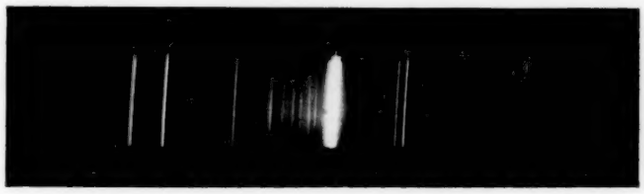


Fig. 2. Raman-Spektrum der Benzoesäure im geschmolzenen Zustande.

aufgenommen haben, die diese Linien der einfallenden Linie $\lambda$ = 4046,6 Å zuordneten. Die Verschiebungen $\Delta\nu$ = 1070 und 1760 gehören der Gruppe O=C—O der Benzoesäure an.

[1]) S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 615, 1930. — [2]) W. M. Dabadghao, ebenda **5**, 207, 1930.

Die Mehrzahl der Linien dieses Spektrums ist völlig scharf und die starken Linien sind von dicht dabei liegenden schwachen Linien begleitet. Dies fällt besonders bei den Raman-Linien $\lambda_R = 4687{,}4$ und $4395{,}2$ Å auf.

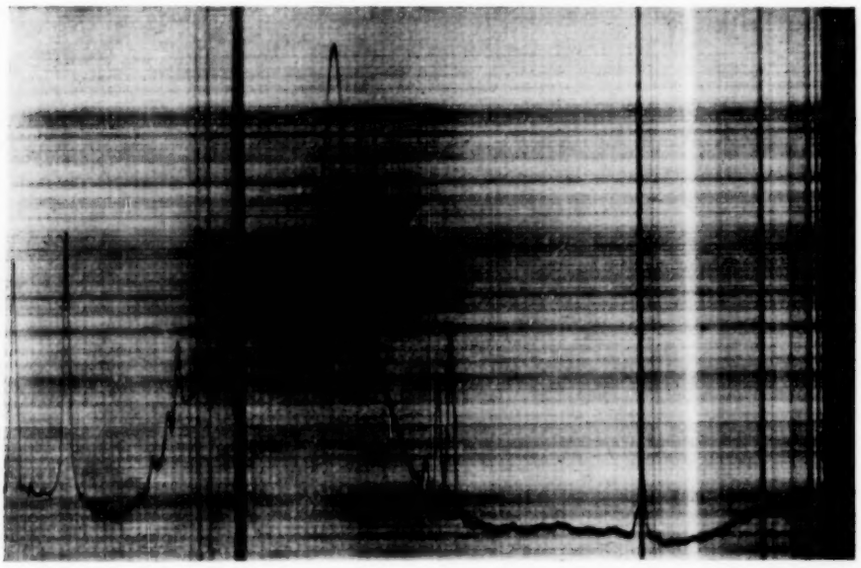


Fig. 3. Mikrophotometerkurve des in Fig. 2 abgebildeten Raman-Spektrums der Benzoesäure im geschmolzenen Zustande.

Wir sind zur Zeit mit der Untersuchung dieses Spektrums unter hoher Dispersion beschäftigt.

Bei der Untersuchung der Ramanspektren dieser festen Körper in der Schmelze muß die damit verbundene Temperaturänderung in Betracht gezogen werden.

Aus den am Ende jeder Tabelle gegebenen Vergleichsdaten geht hervor, daß die Raman-Spektren der hier in der Schmelze untersuchten Substanzen gegen die der wässerigen Lösungen, wenn überhaupt, nur sehr geringe Änderungen für die Beträge der intensiven Verschiebungen zeigen. Somit scheint die Zustandsänderung und die damit verbundene Temperaturänderung die Werte für die molekularen Schwingungsfrequenzen nicht wesentlich zu verändern.

Unser Dank gebührt den Behörden der Nagpur-Universität für ein Forschungsstipendium zur Bestreitung der Kosten dieser Untersuchung. Wir danken auch Herrn Prof. K. Prosad vom Patna College Patna Bihar für die Freundlichkeit, mit der er uns ein Mikrophotogramm des Raman-Spektrums der Benzoesäure hergestellt hat.

# Zur Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität.

Von **W. Boas** und **E. Schmid** in Freiburg (Schweiz).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1936.)

Fließversuche bei tiefen Temperaturen zeigen, daß die im Gebiet um Raumtemperatur bestehende, starke Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit wohl nicht im Sinne der Becker-Orowanschen Plastizitätstheorie gedeutet werden kann.

Das Rätsel der Kristallplastizität ist noch immer ungelöst. Trotz der besonders in der letzten Zeit wieder zahlreichen Bemühungen besitzen wir noch keine Theorie, die alle beobachteten Erscheinungen umfaßt. Gemeinsam den neuerdings vorgeschlagenen Deutungsversuchen ist der Grundgedanke, daß das Einsetzen von Gleitung in Teilbereichen der Gleitfläche genügt, um makroskopische Abgleitungen auszulösen[1]).

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind durch eine dieser neuen Theorien veranlaßt, die in ihrer ursprünglichen Form von Becker stammt[2]) und kürzlich von Orowan weitergeführt wurde[3]). Sie führt den Großteil des Unterschiedes zwischen theoretischer und beobachteter Schubfestigkeit der Translationssysteme auf die mit den Fehlstellen des realen Gitters verknüpfte Kerbwirkung (Spannungserhöhungen um etwa das 1000fache) zurück; hinzu kommen durch die thermischen Schwingungen der Gitterpunkte verursachte Spannungsschwankungen, welche die im „Kerbgrund" herrschende mikroskopische Spannung auf die Gitterschubfestigkeit ergänzen. Nach dieser Theorie ist die Fließgeschwindigkeit $u$ proportional $e^{-\frac{A}{kT}}$, wo $A$ die Arbeit ist, die zur Deckung des Spannungsdefizits von der thermischen Bewegung geliefert werden muß ($k$ = Boltzmannsche Konstante $= 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad, $T$ = abs. Temperatur). Für die Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit (bei konstanter Spannung) folgt daraus

$$\ln\left(\frac{u_{T_2}}{u_{T_1}}\right) = \frac{A}{k} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1\, T_2}.$$

Experimentell wurde die durch diese Formel geforderte starke Abhängigkeit des Fließens von der Temperatur an Wolframkristallen und viel-

---

[1]) Vgl. hierzu W. G. u. J. M. Burgers, I. Report on Viscosity and Plasticity. Kgl. Akad. v. Wetensch., Abt. Naturk., Teil XV/3. Amsterdam 1935 und auch Schmid-Boas, Kristallplastizität. Berlin 1935. — [2]) R. Becker, Phys. ZS. **26**, 919, 1925; ZS. f. techn. Phys. **7**, 547, 1926. — [3]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **89**, 605, 614, 634, 1934; **97**, 573, 1935; Int. Conf. on Physics London 1934, S. 85.

kristallinem Kupfer in der Tat gefunden[1]). Der Faktor $A/k$ ergab sich bei Raumtemperatur zu etwa 8400, was einer Verdreifachung der Fließgeschwindigkeit bei $10^0$ Temperaturerhöhung entspricht.

Da für diese starke Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit aber auch eine andere Erklärung vorgebracht wurde [Erholung[2])], schien uns für die Beurteilung der beiden Auffassungen zunächst eine Erweiterung des experimentellen Materials notwendig zu sein[3]).

Als Versuchsmaterial dienten uns aus der Schmelze gezogene Kristalle von Zink, Cadmium, Wismut und Zinn (reinste Kahlbaum-Präparate). Der Durchmesser der Kristalle betrug etwa 0,8 mm; ihre Orientierung wurde röntgenographisch ermittelt. In den Tabellen 1 und 3 sind die Winkel $\varrho$ und $\lambda$ der Längsrichtung der Kristalle zur Hauptachse und zur nächstliegenden Nebenachse erster Art angegeben.

Das Fließen der Kristalle wurde in zwei verschiedenen Apparaten, einem Fadendehnungsapparat nach Polanyi und einem waageähnlichen Gerät, verfolgt. Im Fadendehnungsapparat wurde die Last durch Nachdrehen der Mikrometerschraube konstant gehalten. Bei der Waage war die eine Schale durch die obere Kristallfassung ersetzt, die vertikal über der raumfesten, unteren Fassung beweglich war: die zweite Schale trug die Belastung. Die Dehnung wurde aus der Drehung des Balkens mittels eines in seiner Mitte befestigten Spiegels bestimmt. Die Einspannlänge der Kristalle betrug 20 und 25 mm. In beiden Apparaten konnte der Kristall samt seinen Fassungen völlig in ein Temperaturbad eingebracht werden.

Ein verschiedenes Fließen der Kristalle je nach dem benutzten Gerät ist niemals beobachtet worden: Die nur innerhalb gewisser, allerdings sehr enger Grenzen ($\sim 0{,}5\,\%$) konstante Last im Polanyi-Apparat ist demnach für das Kristallverhalten gleichwertig der absolut konstanten Belastung in der Waage.

*1. Fließversuche im Gebiet um Raumtemperatur.* Zunächst wurden Fließversuche im Gebiete der Raumtemperatur (1 bis $55^0$ C) ausgeführt. Einige Beispiele der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Fließkurven

---

[1]) R. Becker, Phys. ZS. l. c. (W); R. Becker u. W. Boas, Metallwirtsch. **8**, 317, 1929 (Cu). Eine Versuchsreihe an einem Zn-Kristall findet sich bei E. Orowan, ZS. f. Phys. **97**, 573, 1935. Für die rechnerische Verfolgung dieser Auffassung erscheint besonders der Weg aussichtsreich, den van Liempt kürzlich in seinen Arbeiten über Rekristallisation beschritten hat. ZS. f. anorg. allg. Chem. **195**, 366, 1931; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **53**, 941, 1934. — [2]) M. Polanyi u. E. Schmid, Naturwissensch. **17**, 301, 1929. — [3]) Da wir unsere Versuche aus äußeren Gründen abbrechen mußten, teilen wir ihre Ergebnisse in dieser etwas vorläufigen Form mit.

sind in Fig. 1 dargestellt. Tabelle 1 enthält alle beobachteten Fließstrecken. Auf die Umrechnung in $\mu$/sec ist verzichtet worden, da wegen der Verfestigung die Fließgeschwindigkeit während der Beobachtungszeit (2 bzw. 3 Minuten) nicht konstant bleibt. Um unbeabsichtigtes Fließen während der Zeit der Temperaturänderung zu vermeiden, wurde der Kristall während

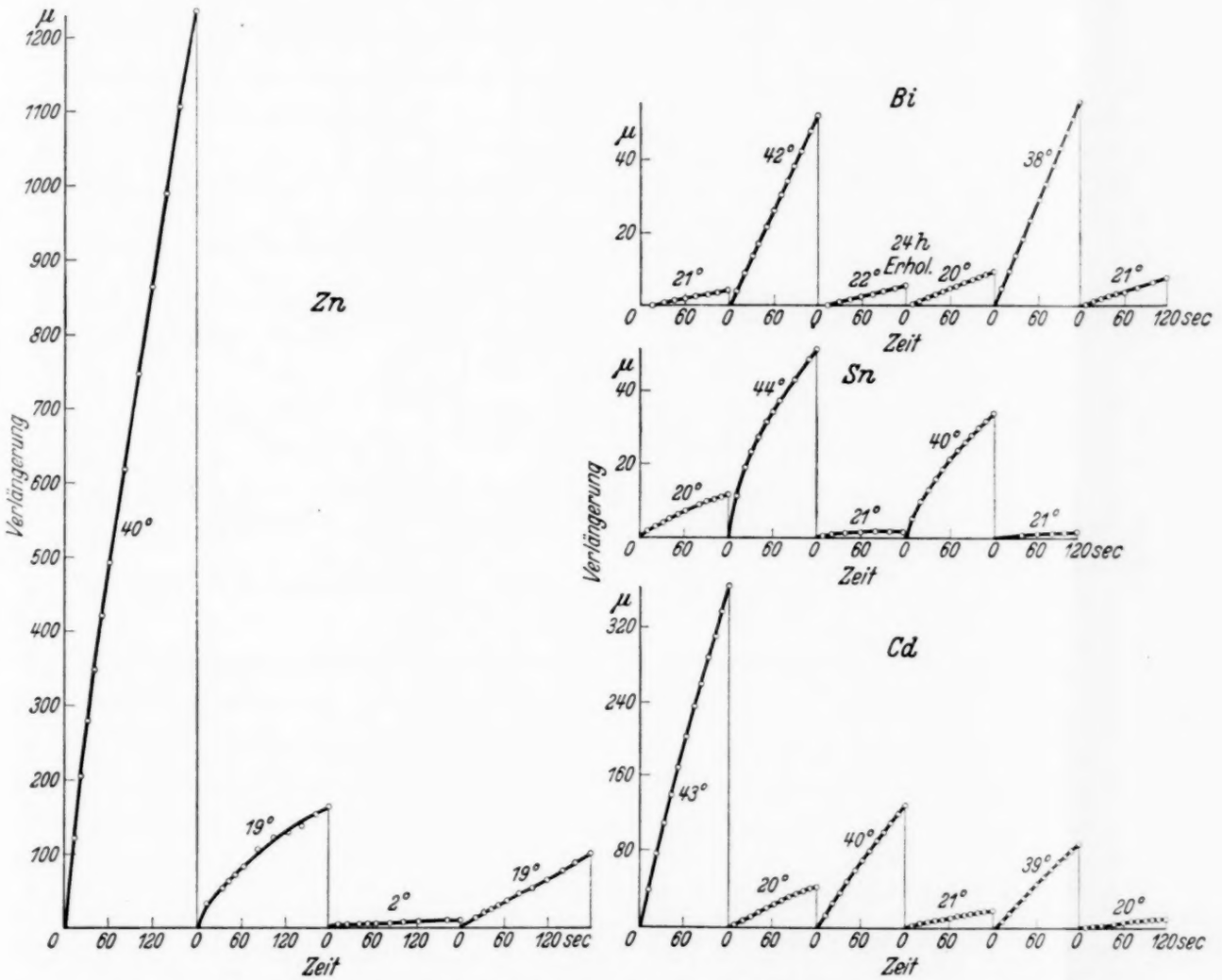



Fig. 1. Fließen unter konstanter Last im Gebiet um Raumtemperatur. Aufgezeichnet sind die Versuchsreihen Bi I/1 und 1a, Sn I/1, Cd II/1 und ein Teil von Zn I/2a der Tabelle 1.

des Austausches der mit Öl verschiedener Temperatur gefüllten Dewar-Gefäße entlastet. Die erneute Belastung erfolgte erst etwa 5 Minuten nach der Einbringung ins neue Bad.

Aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersieht man, daß die große Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit auch bei den hier untersuchten Metallen im Gebiete der Raumtemperatur vorhanden ist. Um nun zu der für die Theorie charakteristischen Größe $A/k$ zu gelangen, hat man das Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten $u_{T_2}/u_{T_1}$ zu bilden. Zu möglichster

Tabelle 1. Fließen von Metallkristallen im Gebiet der Raumtemperatur.

| Kristallnummer Orientierung | Kristallstück | Last in g | Verlängerung ($\delta$) als Funktion der Temperatur ($t$) | | | | | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zn I | 1 | 162 | $t$ (° C) | 40 | 20 | 41 | 20 | | |
| $\varrho = 54^0$ | | | $\delta$ ($\mu$ in 3 Min.) | 215 | 29 | 130 | 15 | | |
| $\lambda = 42{,}5^0$ | 2 | 120 | $t$ | 19 | 3 | 19 | 2 | 19 | |
| $q_0 = 0{,}68$ mm² | | | $\delta$ | 64 | 9 | 31 | 5 | 22 | |
| | 2a | 120 | $t$ | 19 | 1 | 40 | 19 | 2 | 19 | Kristallstück 2 3 Stunden bei 20° C erholt |
| | | | $\delta$ | 48 | 6 | 1240 | 167 | 10 | 100 | |
| | 3 | 120 | $t$ | 17 | 42 | 18 | 44 | 18 | | |
| | | | $\delta$ | 133 | 2010 | 225 | 1410 | 133 | | |
| | 4 | 200 | $t$ | 17 | 44 | 17 | 45 | 18 | | Kristallstück um 30 % vorgedehnt |
| | | | $\delta$ | 66 | 3460 | 287 | 1670 | 158 | | |
| | 5a | 131 | $t$ | 16 | 42 | 17 | 42 | 17 | | Bei tiefer Temperatur um $\sim$ 5 % gedehnt; 6 Tage bei Raumtemp. erholt |
| | | | $\delta$ ($\mu$ in 2 Min.) | 110 | 680 | 71 | 430 | 47 | | |
| Cd I | 1 | 185 | $t$ (° C) | 16 | 36 | 16 | | | |
| $\varrho = 63^0$, $\lambda = 32{,}5^0$ | | | $\delta$ ($\mu$ in 2 Min.) | 630 | 2550 | 325 | | | |
| $q_0 = 0{,}65$ mm² | | | | | | | | | |
| Cd II | 1 | 120 | $t$ | 43 | 20 | 40 | 21 | 39 | 20 | Kristallstück etwas vorgedehnt |
| $\varrho = 74^0$, $\lambda = 25^0$ | | | $\delta$ | 368 | 44 | 134 | 20 | 94 | 13 | |
| $q^0 = 0{,}78$ mm² | | | | | | | | | |
| Bi I | 1 | 184 | $t$ (° C) | 21 | 42 | 22 | | | |
| $\varrho = 23^0$, $\lambda = 68^0$ | | | $\delta$ ($\mu$ in 2 Min.) | 4,5 | 52 | 6 | | | |
| $q_0 = 0{,}29$ mm² | 1a | 184 | $t$ | 20 | 38 | 21 | | | | Kristallstück 1 24 Stunden bei Raumtemperatur erholt |
| | | | $\delta$ | 10 | 56 | 8 | | | |
| Sn I | 1 | 165 | $t$ (° C) | 20 | 44 | 21 | 40 | 21 | |
| $\varrho = 46^0$ | | | $\delta$ ($\mu$ in 2 Min.) | 11 | 51 | 2 | 34 | 2 | |
| $\lambda = 51^0$ | 2 | 177 | $t$ | 55 | 19 | 44 | 19 | | |
| $q_0 = 0{,}50$ mm² | | | $\delta$ | 81 | 10 | 89 | 15 | | |
| | 2a | 177 | $t$ | 17 | 45 | 17 | 43 | 18 | | Kristallstück 2 15 Stunden bei Raumtemperatur erholt |
| | | | $\delta$ ($\mu$ in 3 Min.) | 140 | 208 | 30 | 267 | 56 | | |
| | 2b | 165 | $t$ | 17 | 45 | 18 | 46 | 20 | | Kristallstück 2a nach Dehnung um 100 % |
| | | | $\delta$ ($\mu$ in 3 Min.) | 42 | 855 | 77 | 940 | 80 | | |

Vermeidung des Einflusses der Verfestigung wurde dabei so verfahren, daß jeder Fließweg in Beziehung gesetzt wurde zu den beiden Fließwegen, die vorher und nachher bei veränderter, jedoch unter sich gleicher Temperatur gemessen wurden. So ergaben sich z. B. aus der ersten Reihe der Tabelle 1 für Zn I/1 die Verhältnisse: $\frac{215 + 130}{2 \cdot 29}$, $\frac{130 \cdot 2}{29 + 15}$. Auf diese Weise wurden die in Tabelle 2 angegebenen Zahlen für $A/k$ erhalten. Sie liegen in derselben Größenordnung wie die seinerzeit für Wolfram und Kupfer gefundenen Werte (8700 und 8150).

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit nach der Becker-Orowanschen Theorie.

| | Zink | Cadmium | Wismut | Zinn |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{A}{k}$ | $8450 \pm 4{,}3\,\%$ (17)*) | $7620 \pm 5{,}2\,\%$ (5) | 9950 (2) | $8590 \pm 11{,}5\,\%$ (10) |
| $\frac{u_{90}}{u_{85}}$ | 271 | 145 | 665 | 273 |
| $\frac{u_{90}}{u_{80}}$ | 130 000 | 39 000 | 930 000 | 140 000 |

*) Zahl der Einzelwerte.

Im Gebiete der Raumtemperatur dürfte demnach die starke Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit sichergestellt sein. Gerade bei Raumtemperatur scheint aber auch die Erholungsgeschwindigkeit der hier untersuchten Metalle stark temperaturabhängig zu sein, so daß die eben dargestellten Versuche die Bevorzugung einer der beiden Auffassungen: Erholung oder thermische Bedingtheit des Fließens nicht ermöglichen. Wohl aber lassen Versuche in anderen Temperaturgebieten einen Beitrag zu dieser Alternative erwarten. Sieht man nämlich die Erholung als den entscheidenden Faktor an, so ist sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen ein erhebliches Zurückgehen des Effektes zu erwarten: Bei hohen, weil die Erholung während der Dehnung so schnell erfolgt, daß eine geringe Temperaturänderung die Erholungsgeschwindigkeit nur noch wenig ändert; bei tiefen Temperaturen kann wegen des weitgehenden Fehlens von Erholung kleinen Temperaturänderungen gleichfalls keine große Bedeutung zukommen. Nach der Becker-Orowanschen Theorie ist demgegenüber gerade bei tiefen Temperaturen ein großer Effekt zu erwarten. Das hiernach für $90^0$ abs. unter Benutzung der bei Raumtemperatur bestimmten $A/k$-Werte berechnete Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten ist in Tabelle 2 angegeben.

Bei nur $5^0$ Temperaturänderung soll die Fließgeschwindigkeit sich um mehr als das 100fache ändern, bei $10^0$ Temperaturänderung um mehr als das 40000fache.

Bei hohen Temperaturen ist es uns bisher wegen der Unregelmäßigkeit der Translation (Knotenbildung) und ihrer Unstetigkeit („sprunghafte" Dehnung) nicht möglich gewesen, zu definierten Fließkurven zu gelangen. Wohl aber konnten wir die Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen prüfen.

2. *Fließversuche im Temperaturgebiet von $90^0$ abs.* Als Temperaturbäder benutzten wir hier flüssigen Sauerstoff und flüssigen Stickstoff. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pentanthermometer und einem Widerstandsthermometer; stets haben sich dabei übereinstimmende Werte für die

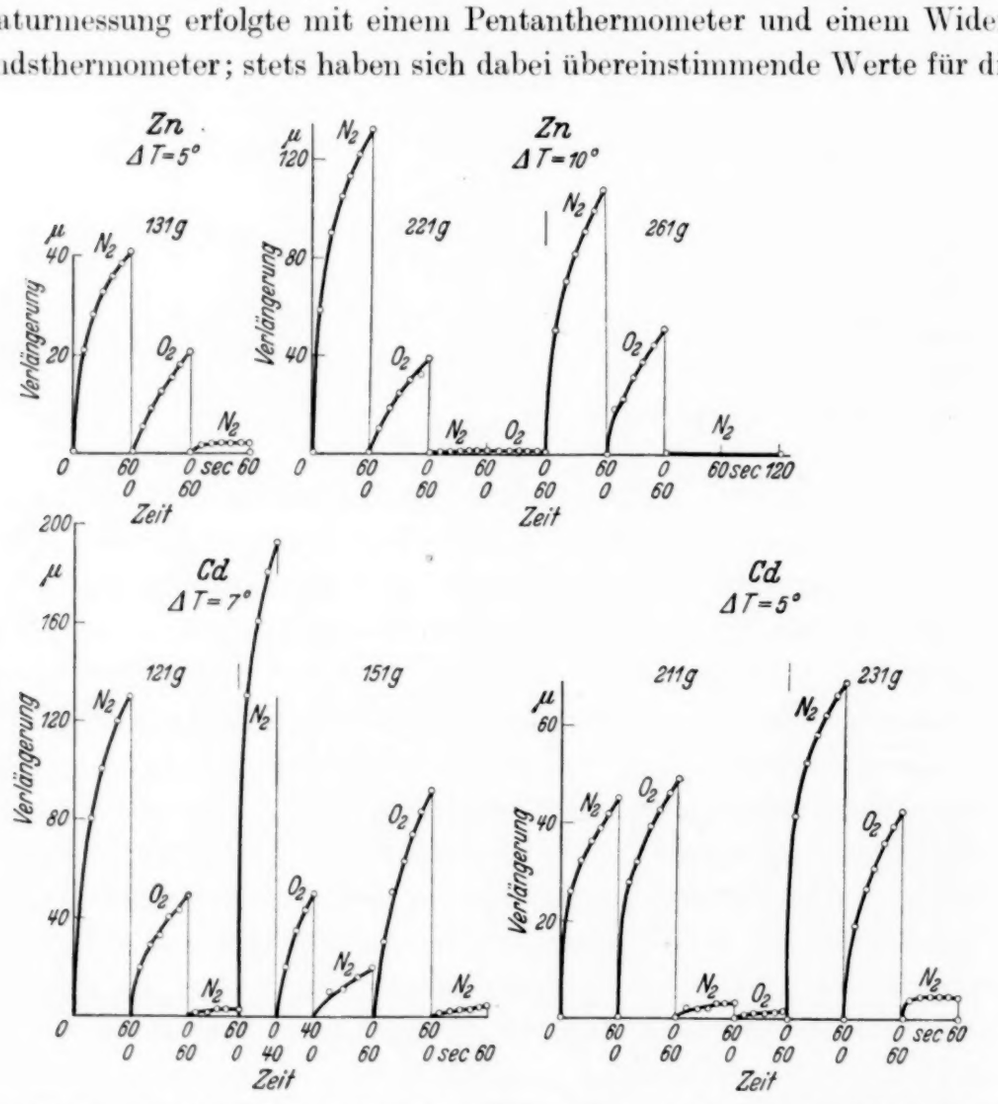



**Fig. 2. Fließen unter konstanter Last im Temperaturgebiet von 90° abs. Aufgezeichnet sind die Versuchsreihen Cd I/2, Cd III/1 und Teile von Zn II/1 und 2 der Tabelle 3.**

Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten ergeben. Der wechselnden Reinheit der uns jeweils zur Verfügung gestandenen verflüssigten Gase ent-

Tabelle 3. Fließen von Metallkristallen im Temperaturgebiet von 90° abs.

| Kristallnummer Orientierung | Kristallstück | Last in g | Temperatur-Differenz $\Delta T$ | Verlängerung ($\delta$) ($u$ pro Min.) $N_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $O_2$ | $N_2$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zn I | | 201 | | 99 | 120 | 0 | | | |
| $\varrho = 54^0$, $\lambda = 42{,}5^0$ | 5 | 221 | $12^0$ | | 144 | 6 | 30 | 2 | |
| $q_0 = 0{,}68$ mm² | | 241 | | 79 | 139 | 2 | | | |
| Zn II | | 131 | | 41 | 21 | 2 | | | |
| $\varrho = 53^0$, $\lambda = 42^0$ | 1 | 151 | $5^0$ | 68 | 108 | 1 | | | |
| $q_0 = 0{,}60$ mm² | | | | | | | | | |
| | | 131 | | 44 | 1 | (0) | | | Hier fehlt die zweite Fließkurve im $N_2$. |
| | 2 | 171 | $10^0$ | 105 | 14 | (0) | | | Für die Rechnung $\delta = 0$ gesetzt. |
| | | 221 | | 131 | 39 | 0 | | | Das Auswechseln der Dewar-Gefäße erfolgte bei diesem Kristallstück Zn II/2 ohne vorherige Entlastung |
| | | 261 | | 107 | 60 | 0 | | | |
| Cd I | | 121 | | 130 | 48 | 2 | | | |
| $\varrho = 63^0$ | 2 | 151 | $7^0$ | 192 | 50 | 15, 20 | 82 | 4 | Die drei ersten Fließwege beziehen sich auf 40 Sekunden |
| $\lambda = 32{,}5^0$ | | | | | | | | | |
| $q_0 = 0{,}65$ mm² | | 181 | | 103 | 36 | 7 | 3 | | |
| | | 191 | | 39 | 15 | 3 | 5 | | |
| | 3 | 201 | $6^0$ | | 54 | 4 | 3 | | |
| | | 211 | | 98 | 80 | 5 | | | |
| | | 241 | | 17 | 79 | 0 | | | |
| Cd III | | 211 | | 45 | 49 | 3 | 1 | | |
| $\varrho = 68^0$, $\lambda = 32^0$ | 1 | 231 | $5^0$ | 69 | 43 | 5 | | | |
| $q_0 = 0{,}82$ mm² | | | | | | | | | |

sprechend, beträgt der Temperaturunterschied im allgemeinen jedoch nicht den vollen, den reinen Stoffen zukommenden Wert von $12^0$.

Einige charakteristische Versuchsreihen sind in Fig. 2 dargestellt. Tabelle 3 enthält alle Beobachtungen, ausgenommen jene, in denen (wegen zu niedriger Belastung) sämtliche Fließwege kleiner als 10 $\mu$ waren. Eine den hohen Werten der Tabelle 2 auch nur annähernd entsprechende Temperaturabhängigkeit der Verlängerung ($\delta$) tritt in keinem Fall auf. Berechnet man wieder, ebenso wie es oben für Raumtemperatur geschehen ist, die Verhältnisse der Fließgeschwindigkeit (zu tunlichster Ausschaltung des Verfestigungseinflusses wieder aus je drei aufeinanderfolgenden Fließwegen), so ergeben sich (aus 2 bis 7 Einzelwerten) die Zahlen der Tabelle 4. Sie zeigen, daß in diesem Temperaturgebiet die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen hinter der auf Grund der Becker-Orowanschen Theorie zu erwartenden zurückbleibt.

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit im Gebiet um $90^0$ abs.

| Metall | ${}^u T_2/{}^u T_1$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta T = 5^0$ | $6^0$ | $7^0$ | $10^0$ | $12^0$ |
| Zn | 2,1 | | | 0,5 [1]) | 6,3 |
| Cd | 3,8 | 3,6 | 2,7 | | |

*Zusammenfassung.* An Kristallen aus Zink, Cadmium, Wismut und Zinn werden Fließversuche (plastische Dehnung unter konstanter Last) bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die von der Becker-Orowanschen Theorie geforderte starke Temperaturabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit im Gebiete tiefer Temperaturen konnte nicht bestätigt werden.

[1]) Das langsame Fließen bei höherer Temperatur dürfte durch den Umstand bedingt sein, daß in dieser Versuchsreihe der Badwechsel bei angespanntem Kristall erfolgte, was zusätzliches Fließen und demzufolge weitere Verfestigung bedingte.

# Untersuchung über die Bandenspektra von Borhydrid und Bordeutrid.

Von **S. F. Thunberg** in Stockholm.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1936.)

Die Bandenspektra des Bordeutrides sind untersucht worden. Die Werte der Molekülkonstanten sind bestimmt und die Gesetze der Isotopie werden näher geprüft. Das Verhältnis der $\Lambda$-Aufspaltung der BH—BD-Banden ist in Übereinstimmung mit der Theorie. Für den $^1\Sigma$-Zustand wird $\varrho^2 = 0{,}5435$ gefunden gegen $\varrho^2 = 0{,}54237$ aus den Atomgewichten berechnet. Die Möglichkeit einer Zuordnung der Molekülterme wird näher erörtert.

Bisher liegen zwei quantitative Untersuchungen über BH vor, 1. von Lochte-Holtgreven und van der Vleugel[1]), 2. von Paton und Almy[2]). Die BD-Banden sind früher nicht untersucht worden. Zunächst versuchte ich es zur Erregung der Banden mit elektrischen Entladungen in Mischungen von $BCl_3$ und $H_2$ oder $D_2$. Aufnahmen im negativen Glimmlicht (Hohlkathode) unter einem Druck von 0,8 mm $BCl_3$ und 0,2 mm $D_2$ in der zweiten Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters zeigten eine Verbreiterung der Linien, die auch im elektrischen Lichtbogen deutlich hervortrat. Der elektrische Lichtbogen zeigte sich rund drei- bis viermal intensiver als jede benutzte Entladung in einer Gasmischung. Mit einer unteren Kathode von Nickel (in welcher sich das amorphe Bor befand) und einer oberen Anode von Wolfram oder Nickel wurde ein Druckoptimum von 130 mm $H_2$ gefunden. Um Glimmlichtentladung zu verhindern, mußte der Druck von Deuterium höher (und zwar gleich 190 mm) gehalten werden. Bei sorgfältiger Regulierung der Stromstärke (4,5 bis 6 Amp.) brannte dann der Bogen sehr ruhig.

Bei Aufnahmen in zweiter Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters konnte die Einwirkung des Doppler-Effektes an der Schärfe der Linien deutlich beobachtet werden. Daß die Verbreiterung der Linien nicht auf einen Druckeffekt oder auf Prädissoziation zurückzuführen ist, wird aus der obenerwähnten Verbreiterung der Linien im negativen Glimmlicht bei niedrigem Druck bzw. aus demjenigen Umstande leicht eingesehen, daß die Linien bei allen Rotationsquantenzahlen $J$ einander ähnlich sind. Die beobachtete Verbreiterung der Linien — 0,05 Å — entspricht einem Doppler-Effekt bei etwa 3000° C.

---

[1]) W. Lochte-Holtgreven u. E. S. van der Fleugel, ZS. f. Phys. **70**, 188, 1931. — [2]) R. F. Paton u. G. M. Almy, Phys. Rev. (2) **37**, 1710, 1931.

Die Analyse bestätigt, daß es sich um einen $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Zustand handelt, sie zeigte aber auch, daß die Werte der Konstanten in der Literatur ein wenig zu berichtigen sind. Die benutzte Methode für die Ausrechnung der Konstanten war die graphische Extrapolation von $\Delta_2 F(J)/J + \frac{1}{2}$ gegen $(J + \frac{1}{2})^2$ als Parameter, nach Olsson. Der Fehler in den Bestimmungen der $B$-Werte wird für BH und BD auf 0,001 geschätzt.

In den Tabellen 2 bis 6 sind die (0, 0)- und (1, 1)-Banden der beiden Isotopmoleküle des Bors gegeben, wobei jedoch die $Q$-Numerierung der (0, 0)-Bande von Lochte-Holtgreven um einen Schritt erhöht werden

Tabelle 1a. Bandenkonstanten der $B_{11}H$ und $B_{11}D$.

| $B$ | BH; $^1\Sigma$ | BH; $^1\Pi$ | BD; $^1\Sigma$ | BD; $^1\Pi$ |
|---|---|---|---|---|
| $B_0$ . . . . . | 11,812 | 11,923 | 6,449 | 6,513 |
| $B_1$ . . . . . | 11,399 | 11,189 | 6,283 | 6,233 |
| $\alpha$ . . . . . | 0,413 | 0,734 | 0,166 | 0,280 |
| $B_e$ . . . . . | 12,018 | 12,290 | 6,532 | 6,653 |
| $D_0$ . . . . . | 0,001 20 | 0,001 43 | 0,000 351 | 0,000 420 |
| $D_1$ . . . . . | 0,001 18 | 0,001 65 | 0,000 344 | 0,000 455 |
| $D_e$ . . . . . | 0,001 21 | 0,001 32 | 0,000 354 | 0,000 408 |
| $\beta_e$ . . . . . | — 0,000 02 | + 0,000 22 | — 0,000 007 | + 0,000 035 |
| $\gamma$ . . . . . | | 0,0337 | | 0,010 2 |
| $r_0^{(0,0)}$ . . . . | 23 073,89 | | 23 098,75 | |
| $r_0^{(1,1)}$ . . . . | 22 891,57 | | 22 989,57 | |

Tabelle 1b.

| | BD $^1\Sigma$ | | BD $^1\Pi$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Beobachtet | Berechnet |
| $\alpha$ . . . . . | 0,166 | 0,165 | 0,280 | 0,292 |
| $D_e$ . . . . . | 0,000 354 | 0,000 355 | 0,000 408 | 0,000 388 |
| $\beta_e$ . . . . . | — 0,000 007 | — 0,000 004 | + 0,000 035 | + 0,000 044 |
| $\Lambda$-A. | | | | |
| $\gamma$ . . . . | | | 0,010 2 | 0,009 9 |

Tabelle 2. BH (0, 0).

| $J$ | $R$ | $P$ | $Q$ | $J$ | $R$ | $P$ | $Q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | 11 | 23 360,61 | 22 829,60 | |
| 0 | 23 097,75 | | | 12 | 382,78 | 09,63 | 23 079,99 Kante |
| 1 | 121,86 | | | 13 | 404,18 | 788,68 | |
| 2 | 146,05 | 23 026,95 | | 14 | 424,85 | 68,38 | |
| 3 | 170,20 | 03,86 | | 15 | 444,45 | 48,07 | |
| 4 | 194,57 | 22 981,03 | | 16 | 462,90 | 27,70 | |
| 5 | 218,88 | 58,51 | 23 075,86 | 17 | 480,07 | 07,23 | |
| 6 | 243,11 | 36,35 | 76,20 | 18 | 495,96 | 686,54 | 71,52 |
| 7 | 267,22 | 14,43 | 77,28 | 19 | 510,15 | 65,40 | 67,33 |
| 8 | 291,11 | 892,80 | 78,03 | 20 | 22,21 | 43,70 | 61,98 |
| 9 | 314,52 | 71,50 | 78,63 | 21 | 32,17 | 21,39 | 55,23 |
| 10 | 337,87 | 50,42 | 79,28 | 22 | | | 46,80 |

Tabelle 3. BH (1, 1).

| $J$ | $R$ | $P$ | $Q$ | $\Delta\nu_{J+1/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | ü | | | |
| 1 | ü | | 22 890,99 | |
| 2 | 22 957,25 | 22 845,96 | 90,13 | 0,26 |
| 3 | 78,02 | 21,94 | 88,54 | 0,50 |
| 4 | 98,23 | 798,10 | 86,58 | 0,85 |
| 5 | 23 017,60 | 73,83 | 83,79 | 1,23 |
| 6 | 36,33 | 49,05 | 80,41 | 1,75 |
| 7 | 53,93 | 23,88 | 76,41 | 2,10 |
| 8 | 70,63 | 698,28 | 71,50 | 2,73 |
| 9 | 85,97 | 72,18 | 65,85 | 3,30 |
| 10 | 100,13 | 45,63 | 59,15 | 3,94 |
| 11 | 12,92 | 18,28 | 51,39 | 4,64 |
| 12 | 23,83 | 590,19 | 42,35 | 5,37 |
| 13 | 32,92 | 61,26 | 32,01 | 6,17 |
| 14 | 39,81 | 31,48 | 20,05 | 6,81 |
| 15 | 44,73 | 00,25 | 06,40 | 7,75 |
| 16 | 46,05 | 467,80 | 790,63 | 8,33 |
| 17 | 43,40 | 33,68 | 72,45 | |

Tabelle 4.

| | $B_{10}H$ (0, 0) | | $B_{10}H$ (1, 1) | |
|---|---|---|---|---|
| $J$ | $R$ | $P$ | $R$ | $P$ |
| 0 | | | | |
| 1 | | | | |
| 2 | 23 146,95 | | 22 956,19 | 22 844,04 |
| 3 | ü | 23 003,03 | 77,20 | 20,05 |
| 4 | 195,22 | 22 980,02 | 97,41 | 795,95 |
| 5 | 219,70 | 57,25 | 23 016,86 | 71,12 |
| 6 | 44,12 | 34,83 | 35,66 | 46,16 |
| 7 | 68,47 | 12,77 | | 20,80 |
| 8 | 92,42 ü | 891,69 | | 694,94 |
| 9 | 316,26 | 69,58 | | 68,88 |
| 10 | 39,65 | 48,30 | | 41,69 |

Tabelle 5. BD (0, 0).

| $J$ | $R$ | $P$ | $Q$ | $J$ | $R$ | $P$ | $Q$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | 12 | 23 272,63 | ü | 23 105,44 |
| 1 | 23 125,69 | | | 13 | 85,84 | 22 942,53 | 6,24 |
| 2 | 38,29 | | | 14 | ü | ü | 6,99 |
| 3 | 51,72 | 23 060,33 | | 15 | 311,77 | 20,48 | 7,67 |
| 4 | 65,09 | 48,16 | | 16 | 24,37 | 09,55 | 8,31 |
| 5 | 78,45 | 35,91 | | 17 | 36,75 | 898,83 | |
| 6 | 92,08 | 23,66 | 23 101,05 | 18 | 48,75 | 87,97 | |
| 7 | 204,53 | 11,55 | 1,52 | 19 | 60,55 | 77,34 | |
| 8 | 18,67 | 22 999,65 | 2,26 | 20 | 71,95 | 65,86 | 9,74 Kante |
| 9 | 32,53 | 88,08 | 2,97 | 21 | 83,01 | 55,91 | |
| 10 | 46,09 | 76,41 | 3,65 | 22 | | 46,49 | |
| 11 | 59,48 | 64,90 | 4,64 | | | | |

Tabelle 6. BD (1, 1).

| $J$ | $R$ | $P$ | $Q$ | $\Delta\nu_{J+1/2}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | |
| 1 | 23 015,55 | | 22 989,38 | |
| 2 | 26,66 | 22 963,60 | | |
| 3 | 37,72 | ü | | |
| 4 | 49,96 | 38,28 | | |
| 5 | 62,02 | 25,69 | | |
| 6 | 73,79 | 12,85 | 22 986,71 | 0,59 |
| 7 | ü | 899,71 | 85,71 | — |
| 8 | 96,25 | 86,59 | 84,60 | 0,88 |
| 9 | 106,99 | 73,35 | 83,25 | 1,05 |
| 10 | 17,42 | 59,89 | 81,53 | 1,23 |
| 11 | 27,55 | 46,21 | 79,64 | 1,48 |
| 12 | 37,29 | 32,59 | 77,54 | 1,69 |
| 13 | 46,25 | 18,71 | 75,09 | 1,78 |
| 14 | 55,29 | 04,75 | 72,35 | 2,27 |
| 15 | 63,66 | 790,73 | 69,14 | 2,51 |
| 16 | 71,31 | 76,08 | 65,59 | 2,76 |
| 17 | 78,45 | 61,36 | 61,56 | — |
| 18 | 84,73 | ü | 57,05 | 3,46 |
| 19 | 90,37 | 31,19 | | — |

muß, damit die $\Lambda$-Aufspaltung der (0, 0)-Bande mit derjenigen der (1, 1)-Bande übereinstimmt.

Das Ergebnis der Analyse wird in Tabelle 1 dargestellt. Die $B$-Werte des $^1\Sigma$-Zustandes sind aus $\Delta_2 F'' = R(J-1) - P(J+1)$, diejenigen des $^1\Pi$-Zustandes aus $\Delta_2 F' = R(J) - P(J)$ erhalten worden. Zwischen den verschiedenen $D$ gilt $D_1 - D_0 = \beta_e$. Die Konstanten stimmen mit der Theorie sehr gut überein. Die verschiedene $B$, $\alpha$, $D_e$, $\beta_e$ und $\gamma$ (siehe unten) in BD müssen sich zu denen in BH wie $\varrho^2$, $\varrho^3$, $\varrho^4$, $\varrho^5$ bzw. $\varrho^4$ verhalten (Tabelle 1 b). Als $\varrho^2$ ist hier das berechnete Massenverhältnis $\varrho^2 = \mu(B_{11}H) : \mu(B_{11}D)$ (für $B = 11{,}011$) genommen ($\varrho^2 = 0{,}54237$).

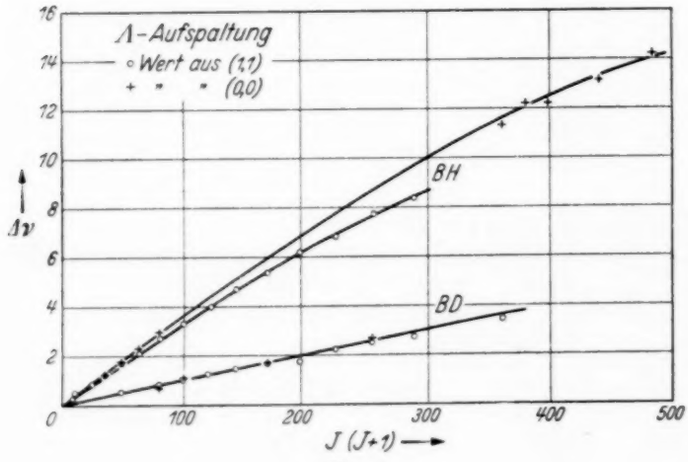


Fig. 1.

Die $\Lambda$-Aufspaltung $\Delta\nu_{J+1/2}(dc)$ ist experimentell nach der Gleichung

$$2\,\Delta_{J+1/2}(dc) = R(J) + P(J+1) - Q(J) - Q(J+1)$$

erhalten und wird in Fig. 1 als Funktion von $J(J+1)$ $(\Delta\nu = \gamma J(J+1))$ aufgetragen. Die Berechnung von $\gamma$ nach Mulliken und Cristy ergibt,

daß für BH $\gamma = 0{,}023$ und für BD $\gamma = 0{,}0075$ wäre, „pure precession" dabei angenommen. Experimentell wird 0,0337 bzw. 0,0102 gefunden, welche Werte dem Ansatz von Mulliken und Cristy folgen, insofern sie sich zueinander wie $\varrho^4$ verhalten (Tabelle 1a).

*Isotopie des Wasserstoffs.* Da nun die $\alpha$ in BH und BD in $^1\Sigma$ dem Isotopiegesetz gut gehorchen, muß man erwarten, daß $\gamma_e$ in der Entwicklung $B_v = B_e - \alpha\,(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e\,(v + \frac{1}{2})^2$ sehr klein sei, daß also zuverlässige $B_e''$-Werte zu erhalten sind. Das Verhältnis $B_e''\,(\mathrm{BD}) : B_e''\,(\mathrm{BH})$ aber ist gleich $\varrho^2$ und wird somit zu 0,5435 für $^1\Sigma$ berechnet. Die Abweichung von dem aus den Atomgewichten berechneten Werte geht also in dieselbe Richtung, ist aber 1,7mal größer als die von Hulthén und Holst[1]) u. a. gefundene. Die von van Vleck gegebene Korrektion bezieht sich auf pure precession, gilt also nicht für BH und BD, wie schon gezeigt ist. Werden indessen die Konstanten mit dem Betrage der $\Lambda$-Aufspaltung vermehrt, so wird $\varrho^2 = 0{,}5428$. Die von Hulthén und Holst gegebene Erklärung zeigt, daß $\varrho^2 = 0{,}5428$ wäre, wenn wir die Existenz von drei mitrotierenden Elektronen annehmen. Da die Elektronenkonfiguration des Bors $1\,s^2\,2\,s^2\,2\,p\,{}^2P^0_{1/2}$ ist, würden die Elektronen der inneren $K$-Schale an der Rotation nicht teilnehmen, was mit den letzten Vorstellungen auf diesem Gebiete übereinstimmt.

Im $^1\Pi$-Zustande erhalten wir für $^1\Pi_c$

$$\varrho^2 = \frac{B_e'\,(\mathrm{BD}) - \gamma\,(\mathrm{BD})}{B_e'\,(\mathrm{BH}) - \gamma\,(\mathrm{BH})} = 0{,}5420$$

und für das obere $\Pi_d$

$$\varrho^2 = 0{,}5413.$$

Da nun das Verhältnis zwischen $\alpha\,(\mathrm{BD})$ und $\alpha\,(\mathrm{BH})$ in $^1\Pi$ nicht $\varrho^3$ ist, mag der niedrige Wert von $\varrho^2$ in $^1\Pi$ darauf hindeuten, daß in den $\alpha$-Werten ein $\gamma_e$ verborgen ist. Wird dazu genaue Proportionalität zwischen $\alpha$ und $\varrho^3$, $\gamma_e$ und $\varrho^4$ angenommen, und werden dann die Werte der $\alpha$ und $\gamma_e$ unter dieser Annahme ausgerechnet, so wird $\varrho^2$ um 0,0010 größer. Man darf also den Schluß ziehen, daß $\varrho^2$ in $^1\Pi$ niedriger als in $^1\Sigma$ ausfällt.

Wenn wir die Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenbewegung berücksichtigen, müssen nach van Vleck die aus der Analyse ($\Delta_2 F'$) gefundenen $B_v$ um die beobachtete $\Lambda$-Aufspaltung vermindert werden. $\varrho^2$ wird dann 0,5420 und wird also unter allen Umständen kleiner als $\mu\,(\mathrm{B_{11}\,H}) : \mu\,(\mathrm{B_{11}\,D}) = \varrho^2 = 0{,}5424$. Dies stimmt mit den Ergebnissen Svenssons[2]) an CdH und CdD überein.

---

[1]) W. Holst u. E. Hulthen, ZS. f. Phys. **90**, 712, 1934. — [2]) Svensson, Inauguraldissertation Stockholm 1935.

*Dissoziationsenergie und Elektronenkonfiguration des* BH- *und* BD-*Moleküls.* Da die Verhältnisse in den BH- und BD-Molekülen sehr gesetzmäßig und ungestört sind, können wir erwarten, daß Kratzers Gleichung

$$D_e = -\frac{4\,B_e^3}{\omega_e^2}$$

gelten muß, und zwar mit einer Genauigkeit von etwa 3% im $^1\Sigma$-Zustand, wie in manchen untersuchten Molekülen, z. B. AlH, AlD, CdH. Wir können also die $\omega_e$ berechnen. Um die Werte von $x_e\omega_e$ zu bekommen, gilt $x_e = \xi \cdot \alpha : B_e$, wo nach der Theorie $\xi = 0{,}5$ in dem idealen Falle ist. Die meisten untersuchten Moleküle zeigen aber Abweichungen von der Theorie. So ist z. B. für AlH $^1\Sigma$ $\xi = 0{,}58$, AlD $^1\Sigma$ $\xi = 0{,}60$, BeH $^2\Sigma^+$ $\xi = 0{,}64$, BeH $^2\Pi$ $\xi = 0{,}61$, MgH $^2\Pi$ $\xi = 0{,}60$, MgH $^2\Sigma$ $\xi = 0{,}66$, um nur die dem BH-Molekül am nächsten stehenden Moleküle zu nennen. Wir rechnen zuerst mit $\xi = 0{,}6$ und erhalten dann die Werte von $x_e\omega_e$, die mit denen von $\omega_e$ in Tabelle 7 zu finden sind.

Tabelle 7.

| | $\omega_e$ | $x_e\omega_e$ |
|---|---|---|
| BH $^1\Sigma$ . . | 2400 | 49 |
| BH $^1\Pi$ . . | 2370 | 85 |
| BD $^1\Sigma$ . . | 1780 | 27 |
| BD $^1\Pi$ . . | 1700 | 43 |

Wir können sogar dieselbe Tendenz aus den Werten von $\omega_e$ wie aus $B_e$ herauslesen. Man bekommt $1780 : 2400 = 0{,}741$ und $1700 : 2370 = 0{,}718$, während $\varrho$ aus den Atomgewichten gleich 0,73646 ist.

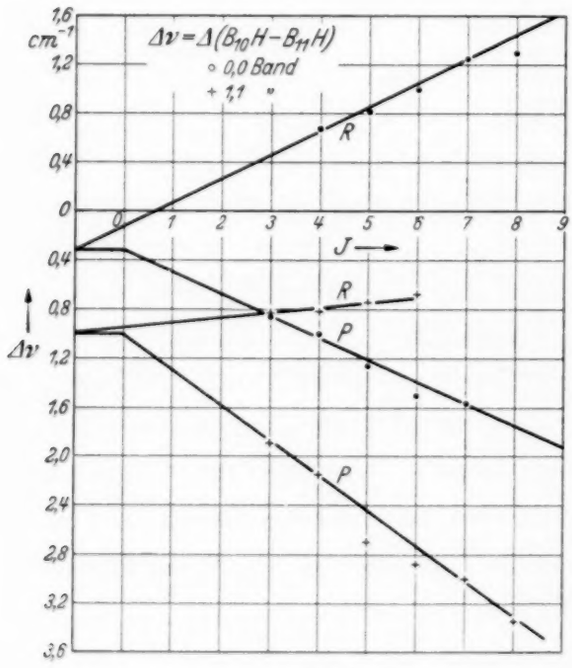



Fig. 2.

Um die oben angegebenen Werte zu prüfen, setzen wir

$$A = D_0^{00} - \omega_e'' + 2\,x_e''\,\omega_e''$$

bzw.

$$B = D_0^{11} - \omega_e' + 2\,x_e'\omega_e'.$$

Als Werte des Hydrids bekommt man dann $A = 20770$ bzw. $B = 20690$. Die entsprechenden Werte des Deutrids werden $A = 21370$ bzw. $B = 21370$. Wenn wir den allerdings kühnen Versuch machen, aus diesen Werten die Dissoziationsenergie auszurechnen, so erhalten wir für BH $^1\Pi = 16500$, für BD

$^1\Pi = 16800\ \mathrm{cm}^{-1}$, für BH $^1\Sigma$ 29400 $\mathrm{cm}^{-1}$, für BD $^1\Sigma = 29300\ \mathrm{cm}^{-1}$ $(= \omega_e^2 : 4\, x_e \omega_e)$, was für das $B$-Atom $E_{\mathrm{At}} = 10400\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergibt. Dies würde bedeuten, daß die $^1\Pi$- und $^1\Sigma$-Molekülterme auf die aktivierten $^2P$- bzw. $^2S$-Terme im $B$-Atom zu verlegen wären, was aber wenig wahrscheinlich ist, wenn wir BH mit dem analogen Molekül AlH vergleichen. Man kann aber den Schluß ziehen, daß $^1\Pi$ in BH stabiler als in AlH ist. Im hiesigen Institut sind zahlreiche erfolglose Versuche unternommen, die entsprechenden Bandensysteme ($^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$) von GaH und TlH in Emission sowie in Absorption zu erhalten. Dies deutet darauf hin, daß die analogen Zustände der Hydride in der dritten Gruppe mit zunehmender Ordnungszahl immer instabiler werden, so daß wir in GaH und TlH repellierende Terme haben.

*Isotopieeffekt des Bors in* $B_{11}H$ *und* $B_{10}H$. Die beobachtete Aufspaltung zwischen $B_{11}H$ und $B_{10}H$ wird in Fig. 1 dargestellt. Der beobachtete Kernschwingungseffekt wird für $B_{10}H$ $(0, 0) = 0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$, für $B_{10}H$ $(1, 1) = 1{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$. Die Wellenzahlen der Isotopenbande $B_{10}H$ sind in Tabelle 4 dargestellt. Die für $B_{10}H$ berechneten Konstanten werden

$$B_0'' = 11{,}912, \qquad B_1'' = 11{,}948, \qquad \alpha'' = 0{,}414,$$

woraus sich

$$\varrho^2 = 12{,}219 : 12{,}018 = 1{,}0084 \pm 0{,}0001$$

ergibt. Der aus den Atomgewichten berechnete Wert ist

$$\varrho^2 = \mu\,(B_{11}H) : \mu\,(B_{10}H) = 1{,}00835.$$

Wenn wir den Kernschwingungsisotopieeffekt nach der Gleichung

$$\Delta\nu_i = -(v + {}^1/_2)\,(\nu_0^{00} - \nu_0^{11})(\varrho - 1) + [(2v+1)(\varrho-1) - (v+{}^1/_2)^2(\varrho^2-1)]\,(x_e'\omega_e' - x_e''\omega_e'')$$

berechnen, erhalten wir für BH $(0, 0)$ $\Delta\nu_i = 0{,}4$ cm und für $(1, 1)$ $\Delta\nu_i = 1{,}4$ cm. Die Abweichung für BH $(1, 1)$ mag darauf zurückzuführen sein, daß die Isotopieaufspaltung nicht genau proportional zu $J$ ist.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. Hulthén, für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge herzlichst danken.

*Stockholm*, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1936.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München.)

# Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. II [1]).

Von **F. Borgnis** in München.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1936.)

Das ebene Problem der unipolaren Stromleitung in einem dielektrischen Medium wird unter strenger Berücksichtigung der Diffusion behandelt. Aus der allgemeinen Lösung für beliebigen äußeren Strom ergeben sich für die physikalisch interessierenden Fälle Vereinfachungen, die eine quantitative Untersuchung erleichtern. Die theoretischen Ergebnisse werden mit den Resultaten von experimentellen Arbeiten über Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten und Gasen bei höheren Drucken verglichen.

## *III. Allgemeine Lösung für die ebene Anordnung.*

Wir wollen jetzt dazu übergehen, das Problem für beliebigen äußeren Strom $i$ zu behandeln. Die Differentialgleichung für das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ lautete:

$$-\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{E}}{\mathrm{d}\,x}+\lambda^2\mathfrak{E}^2=\mu^2 x+\text{const.} \qquad \text{(II. (3))}$$

mit den Abkürzungen

$$\lambda^2=\frac{l}{2D} \quad \text{und} \quad \mu^2=\frac{i}{D\Delta}.$$

*§ 1. Verhalten der Integrationskonstanten.* Über die Konstante in obiger Gleichung können wir eine Aussage machen. Die Gleichung läßt sich in der Form schreiben:

$$-\frac{n}{\Delta}+\lambda^2\mathfrak{E}^2=\mu^2 x+\text{const.}$$

Befinden wir uns unterhalb der Sättigung, so liegt nach unseren früheren Überlegungen das Potentialminimum $x=\xi$ ($\mathfrak{E}_\xi=0$) zwischen den Elektroden. An dieser Stelle ist

$$-\frac{n_\xi}{\Delta}=\mu^2\xi+\text{const.}$$

oder da

$$n_\xi>0 \quad \text{und} \quad \xi>0;$$

$$\text{const.}=-\frac{n_\xi}{\Delta}-\mu^2\xi<0.$$

[1]) Teil I: ZS. f. Phys. **100**, 117, 1936. Auf dort unter I. bzw. II. gewonnene Beziehungen wird hier mittels I. bzw. II. verwiesen.

Im Falle der Sättigung ist für $x = 0 = \xi$, $\mathfrak{E}_0 = 0$ und

$$\text{const.} = -\frac{n_0}{\Delta} < 0.$$

Für alle Fälle unterhalb und einschließlich der Sättigung bezeichnen wir deshalb die Konstante mit $-C_0^2$ ($C_0$ reell, $\neq 0$). Oberhalb der Sättigung können wir eine derartige Aussage über die Konstante (da $\mathfrak{E}$ überall positiv ist) nicht mehr machen. Wir werden später sehen (§ 8), daß sie von negativen Werten über Null (oberhalb der Sättigung) zu positiven Werten ansteigt und allmählich proportional zu $\mathfrak{E}_0^2$, der Feldstärke an der Elektrode $A$ wird. Vorerst schreiben wir $-C_0^2$ und betrachten die Gleichung

$$-\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \lambda^2 \mathfrak{E}^2 = \mu^2 x - C_0^2. \tag{1}$$

*§ 2. Asymptotisches Verhalten der Lösung.* Für zwei Grenzfälle können wir das Verhalten der Lösung von (1) sogleich angeben:

a) $\mu^2 x - C_0^2 \approx 0$. Für Werte von $x$, die dieser Voraussetzung entsprechen, folgt aus (1)

$$-\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} + \lambda^2 \mathfrak{E}^2 = 0$$

entsprechend II. (4). Die Lösung dieser Gleichung übernehmen wir aus II., § 2:

$$\mathfrak{E} = \frac{-1}{C_1 + \lambda^2 x}$$

stellt das Verhalten von $\mathfrak{E}$ in der Nähe solcher $x$-Werte dar.

b) $x \to \infty$. Für $x \to \infty$ folgt $\mu^2 x - C_0^2 \to \infty$, da $C_0^2 = n_\xi/\Delta + \mu^2 \xi$ (§ 1) endlich bleibt. Wir vernachlässigen in (1) $\mathrm{d}\mathfrak{E}/\mathrm{d}x$ und schreiben:

$$\lambda^2 \mathfrak{E}^2 = \mu^2 x - C_0^2,$$

$$\mathfrak{E}_\infty = \pm \frac{\mu}{\lambda} \sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}}.$$

$\mathrm{d}\mathfrak{E}_\infty/\mathrm{d}x$ geht für $x \to \infty$ nach 0, es kann gegen $\mathfrak{E}^2$, das gegen $\infty$ geht, in (1) vernachlässigt werden. Eine 1. Näherung erhalten wir, indem wir setzen: $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_\infty + \varepsilon$. Aus (1) folgt unter Vernachlässigung von $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}x$ und $\lambda^2 \varepsilon^2$

$$-\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}_\infty}{\mathrm{d}x} + 2\lambda^2 \mathfrak{E}_\infty \varepsilon = 0$$

oder

$$\varepsilon = \frac{1}{2\lambda^2} \frac{\mathrm{d}(\ln \mathfrak{E}_\infty)}{\mathrm{d}x} = +\frac{1}{4\lambda^2} \frac{1}{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}};$$

woraus wir die Berechtigung unserer Vernachlässigung von $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}x$ und $\varepsilon^2$ gegenüber $\varepsilon$ für $x \to \infty$ ohne weiteres ablesen. Es gilt also für $x \to \infty$

$$\mathfrak{E} \to \pm \frac{\mu}{\lambda} \sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}} + \frac{1}{4\lambda^2\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)} + \cdots \tag{2}$$

Aus physikalischen Gründen verlangen wir, daß $\mathfrak{E}$ für große $x$ positive Werte annimmt, wir wählen die Lösung (2) mit dem positiven Vorzeichen des 1. Terms. Der 2. Term hat auf alle Fälle das positive Zeichen.

Die Lösung (2) enthält keine weitere Integrationskonstante, obwohl wir zunächst eine solche erwarten. Gleichung (2) löst also einen speziellen Fall; welchen, sehen wir sogleich, wenn wir $n = \Delta \dfrac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x}$ bilden. Es geht $n \to 0$ für $x \to \infty$, ebenso $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x \to 0$, d. h. die asymptotische Lösung (2) entspricht dem Fall einer neutralen Elektrode im Unendlichen.

*§ 3. Allgemeine Lösung.* Wir „linearisieren" die nicht lineare Differentialgleichung (1) mittels Einführung einer neuen Veränderlichen $y$:

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{\lambda^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln y. \tag{3}$$

(Wir bezeichnen im folgenden mit einem Strich stets die Ableitungen nach dem *Argument* einer Funktion.) (3) in (1) eingesetzt ergibt

$$y'' - \lambda^2\mu^2\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right) y = 0. \tag{4}$$

Wir betrachten die Differentialgleichung

$$y'' + b\,x\,y = 0;$$

mit $y = w\sqrt{x}$ folgt

$$w'' + \frac{1}{x}w' + \left(b\,x - \frac{1}{4x^2}\right) w = 0. \tag{5}$$

Führen wir statt $x$ die Veränderliche $u = \pm \frac{2}{3}\sqrt{b}\,x^{3/2}$ ein, so folgt aus (5)

$$\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}u^2} + \frac{1}{u}\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}u} + \left(1 - \frac{1}{9u^2}\right) w = 0 \tag{6}$$

unabhängig vom Vorzeichen der $\sqrt{b}$. Die Lösung der Gleichung (6) lautet:

$$w = Z_{1/3}(u).$$

$Z_{1/3}$ bedeutet die allgemeine Zylinderfunktion der Ordnung $1/3$. Es folgt also die Lösung von $y'' + bxy = 0$ zu

$$y = \pm\sqrt{x}\,Z_{1/3}\left(\pm\tfrac{2}{3}\sqrt{b}\,x^{3/2}\right).$$

wobei die Vorzeichen außen und innen voneinander unabhängig sind. Die allgemeine Lösung unserer Differentialgleichung (4) lautet demnach:

$$y = \pm \sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}}\, Z_{1/3}\left(\pm \frac{2}{3}\sqrt{b}\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}\right), \tag{7}$$

wobei wir für $-\mu^2\lambda^2 = b$ setzten[1]).

Die Zylinderfunktion $Z$ besteht aus zwei linear unabhängigen Lösungsfunktionen in der Form $a\varphi_1 + b\varphi_2$ mit beliebigen Konstanten $a$ und $b$ als Integrationskonstanten einer Differentialgleichung 2. Ordnung (6). Wir wählen als System linear unabhängiger Lösungen die Besselschen Funktionen (B. F.) der Ordnung $+1/3$ und $-1/3$, also

$$Z_{1/3} = aJ_{1/3} + bJ_{-1/3}{}^{2}).$$

Wir bilden nach (3) die Lösung von $\mathfrak{E}$. Es wird

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln y = \frac{1}{2\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)} \pm \sqrt{b}\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{1/2} \frac{Z_{1/3}'}{Z_{1/3}}.$$

Gemäß den Relationen zwischen den Besselschen Funktionen und ihren Ableitungen (Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl., 1933, im folgenden kurz mit J. E. zitiert, S. 213/5):

$$\frac{\mathrm{d}J_p}{\mathrm{d}x} = -\frac{p}{x}J_p + J_{p-1} = \frac{p}{x}J_p - J_{p+1},$$

folgt

$$Z_{1/3}' = -\frac{Z_{1/3}}{3x} + aJ_{-2/3} - bJ_{2/3}$$

und

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{1}{\lambda^2}\sqrt{b\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)}\, \frac{aJ_{-2/3}(\alpha) - bJ_{2/3}(\alpha)}{aJ_{1/3}(\alpha) + bJ_{-1/3}(\alpha)} \tag{8}$$

mit

$$\alpha = \pm \frac{2}{3}\sqrt{b}\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}.$$

Wir bemerken, daß wir alle möglichen Kombinationen von Vorzeichen von Anfang an mitgenommen haben und in der Lösung (8) die Vorzeichen innen ($\alpha$) und außen korrespondierend verknüpft sind. Zur Vereinfachung führen wir die Funktion:

$$\Phi(\alpha) = \frac{aJ_{-2/3}(\alpha) - bJ_{2/3}(\alpha)}{aJ_{1/3}(\alpha) + bJ_{-1/3}(\alpha)} \tag{9}$$

---

[1]) Vgl. J. J. u. G. P. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. 3. Aufl., 1933, I, S. 211. — [2]) Das radialsymmetrische Problem läßt sich ebenfalls mit Hilfe von Zylinderfunktionen lösen, aus welchen sich asympt. für große Argumente und Ordnungszahlen die Darstellung der Lösung des ebenen Problems durch Zylinderfunktionen der Ordnung $1/3$ als Grenzfall ergibt. Hierüber soll demnächst berichtet werden.

ein (wir werden im folgenden öfter in gekürzter Schreibweise den Ausdruck (9) in der Form

$$\Phi(\alpha) = \frac{a J_{-2/3} - b J_{2/3}}{a J_{1/3} + b J_{-1/3}} \arg(\alpha)$$

schreiben), womit folgt

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{1}{\lambda^2} \sqrt{b\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)}\, \Phi\left(\pm \frac{2}{3} \sqrt{b}\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}\right) \tag{10}$$

mit $b = -\mu^2 \lambda^2$.

Die allgemeine Lösung für $\mathfrak{E}$ enthält zwei Integrationskonstanten; die eine der Konstanten $a$ und $b$ ist belanglos, da man sie durch Durchdividieren von Zähler und Nenner in (9) beseitigen kann. Zur Erfüllung der Grenzbedingungen an den beiden Elektroden sind die Werte $C_0^2$ und etwa $b/a$ entsprechend zu bestimmen. Wir haben drei Fälle zu betrachten:

a) $x < C_0^2/\mu^2$, da $b < 0$, folgt $b\,(x - C_0^2/\mu^2) > 0$; das Argument unter der Wurzel und in $\Phi$ wird positiv und reell.

b) $x = C_0^2/\mu^2$, das Argument $b\,(x - C_0^2/\mu^2)$ geht vom positiven Wert durch Null zu:

c) $x > C_0^2/\mu^2$, $b\,(x - C_0^2/\mu^2) < 0$, der Wurzelwert und das Argument von $\Phi$ nehmen imaginäre Werte an.

Für $i \to 0$, d. h. $\mu^2 = i/D\Delta \to 0$, wird das Argument positiv reell unendlich. Mit Hilfe der asymptotischen Entwicklung der B. F. läßt sich die Lösung (10) auf die Lösung in II. für $i = 0$ [Gleichung (10)] leicht zurückführen. Wir gehen dazu über, die Fälle a) mit c) zu untersuchen.

*§ 4. Diskussion der Lösung.* Wir beginnen mit dem Fall $x = C_0^2/\mu^2$ und untersuchen das Verhalten in der Nähe solcher $x$-Werte. Wir benutzen das erste Glied der Entwicklung der B. F. im Nullpunkt (J. E. S. 194a):

$$J_p(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^p \frac{1}{p!}(1 + \cdots).$$

Wir bezeichnen der Einfachheit halber in (9) vorübergehend $(x - C_0^2/\mu^2)$ mit $x$ und erhalten aus (8):

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{1}{\lambda^2}(b x)^{1/2} \frac{\dfrac{a}{(-\frac{2}{3})!}\left(\pm \dfrac{\sqrt{b}}{3} x^{3/2}\right)^{-2/3} - \dfrac{b'}{(\frac{2}{3})!}\left(\pm \dfrac{\sqrt{b}}{3} x^{3/2}\right)^{2/3}}{\dfrac{a}{(\frac{1}{3})!}\left(\pm \dfrac{\sqrt{b}}{3} x^{3/2}\right)^{1/3} + \dfrac{b'}{(-\frac{1}{3})!}\left(\pm \dfrac{\sqrt{b}}{3} x^{3/2}\right)^{-1/3}}.$$

Durch Erweiterung mit $x$:

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{1}{\lambda^2}(b x)^{1/2} \frac{\alpha - \beta x^2}{\gamma x^{3/2} - \delta x^{1/2}}$$

und für $x \to 0$

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{1}{\lambda^2} b^{1/2} \frac{\alpha}{\gamma x}$$

Setzen wir die Werte der Abkürzungen wieder ein, so folgt:

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{3 b^{1/2} (\pm b)^{-1/2} (\frac{1}{3})!}{\lambda^2 (-\frac{2}{3})! \left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)}.$$

Um einen reellen Wert zu erhalten, müssen wir das obere Vorzeichen nehmen. Also

$$\mathfrak{E} = -\frac{3}{\frac{(-\frac{2}{3})!}{(\frac{1}{3})!} \left(\lambda^2 x - \frac{\lambda^2 C_0^2}{\mu^2}\right)}.$$

Die Fakultät genügt der Funktionalgleichung:

$$\frac{(Z-1)!}{Z!} = \frac{1}{Z},$$

(J. E., S. 89, § 3, a), und es wird:

$$\mathfrak{E} = \frac{-1}{\lambda^2 x - \frac{\lambda^2 C_0^2}{\mu^2}} \tag{11}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des § 2, a), wobei die dortige Konstante $C_1 = -\lambda^2 C_0^2/\mu^2$ bedeutet.

Wir untersuchen jetzt das Verhalten für große Werte von $x$:

$$x \to \infty, \quad x - \frac{C_0^2}{\mu^2} > 0.$$

Das Argument $b\,(x - C_0^2/\mu^2)$ wird negativ; wir erhalten aus (10)

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda} i^{\pm 1} \sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}}\, \Phi\left(\pm \frac{2}{3} \mu \lambda i^{\pm 1} \left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}\right).$$

Wir setzen zur Vereinfachung $x - \frac{C_0^2}{\mu^2} = y > 0$ (reell). Nehmen wir $i^{+1}$, so folgt:

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda} i^1 \sqrt{y}\, \Phi\left(\pm \frac{2}{3} \mu \lambda i^1 y^{3/2}\right);$$

für $i^{-1}$ folgt, da $i^{-1} = -i^{+1}$, das nämliche. Es besteht also kein Unterschied, welches Vorzeichen wir hier der Wurzel geben und es ist

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda} i \sqrt{y}\, \Phi\left(\pm \frac{2}{3} \mu \lambda i y^{3/2}\right). \tag{12}$$

Das asymptotische Verhalten der B. F. entnehmen wir ihrer Darstellung durch die beiden Hankelschen Funktionen $H_p^{(1)}(z)$ und $H_p^{(2)}(z)$:

$$J_p(z) = \tfrac{1}{2}\left(H_p^{(1)}(z) + H_p^{(2)}(z)\right).$$

Die asymptotische Entwicklung der Hankel-Funktionen lautet (J. E. S. 204):

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{2} H_p^{(1)}(z) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi z}}\, e^{iz}\, i^{-\left(p+\frac{1}{2}\right)} \\ \frac{1}{2} H_p^{(2)}(z) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi z}}\, e^{-iz}\, i^{\left(p+\frac{1}{2}\right)} \end{aligned}\right\} \quad |z| \to \infty,$$

damit folgt für die B. F.:

$$J_p(\pm i y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi y}}\left(e^{\mp y} i^{-p-\frac{1}{0}} + e^{\pm y} i^{p+\frac{0}{1}}\right)$$

(es korrespondieren stets die hoch- bzw. tiefgestellten Zeichen miteinander). Es folgt damit für unsere Funktion $\Phi$ [nach (9)]:

$$\Phi(\pm i y) = \frac{e^{\mp y}\left(a\, i^{2/3-\frac{1}{0}} - b\, i^{-2/3-\frac{1}{0}}\right) + e^{\pm y}\left(a\, i^{-2/3+\frac{0}{1}} - b\, i^{2/3+\frac{0}{1}}\right)}{e^{\mp y}\left(a\, i^{-1/3-\frac{1}{0}} + b\, i^{1/3-\frac{1}{0}}\right) + e^{\pm y}\left(a\, i^{1/3+\frac{0}{1}} + b\, i^{-1/3+\frac{0}{1}}\right)}. \tag{13}$$

Wir schreiben:

$$\Phi(\pm i y) = \frac{e^{\mp y}(\mathrm{I}) + e^{\pm y}(\mathrm{II})}{e^{\mp y}(\mathrm{III}) + e^{\pm y}(\mathrm{IV})}. \tag{14}$$

Für $y \to \infty$ folgt dann:

1. Wenn $a$, $b$ beliebig, aber so, daß Klammer II und IV nicht 0:

$$\Phi(+iy) = \frac{(\mathrm{II})^{\text{oben}}}{(\mathrm{IV})} = \frac{a\, i^{-2/3} - b\, i^{2/3}}{a\, i^{1/3} + b\, i^{-1/3}} = i^{-1}, \quad \Phi(-iy) = \frac{(\mathrm{I})}{(\mathrm{III})_{\text{unten}}} = i^{+1}.$$

2. Wenn $a$, $b$ beliebig, aber so, daß Klammer I und III nicht 0:

$$\Phi(+iy) = \frac{(\mathrm{II})^{\text{oben}}}{(\mathrm{IV})} = i^{-1}, \qquad \Phi(-iy) = \frac{(\mathrm{I})}{(\mathrm{III})_{\text{unten}}} = i^{+1}.$$

Vom Argument $y$ hängt der Wert nicht mehr ab, er reduziert sich auf eine Konstante. Setzen wir dieses Ergebnis in (12) ein, so folgt:

für 1.

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda}\, i^{1} \sqrt{y}\, i^{\mp 1} = -\frac{\mu}{\lambda}\sqrt{y},$$

für 2.

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda}\, i^{1} \sqrt{y}\, i^{\mp 1} = -\frac{\mu}{\lambda}\sqrt{y}\,.$$

Weiterhin: Ist (I) = 0, d. h.

$$\frac{b}{a} = i^{4/3} = -\, i^{-2/3},$$

wird

$$(\mathrm{III}) = a\left(i^{-1/3-\frac{1}{0}} + \frac{b}{a} i^{1/3-\frac{1}{0}}\right) = 0,$$

und ist (II) = 0, d. h.

$$\frac{b}{a} = i^{-4/3} = -\, i^{+2/3},$$

wird (IV) = 0.

3. $\frac{b}{a} = -\, i^{+2/3}$, d. h. (II) = (IV) = 0, dann wird

$$\boldsymbol{\Phi}(\pm\, i y) = \frac{(\mathrm{I})}{(\mathrm{III})} = i^{+1}.$$

4. $\frac{b}{a} = -\, i^{-2/3}$, d. h. (I) = (III) = 0, dann wird

$$\boldsymbol{\Phi}(\pm\, i y) = \frac{(\mathrm{II})}{(\mathrm{IV})} = i^{-1}.$$

Setzen wir dies in (12) ein, ergibt sich:

für 3.

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda} i^1 \sqrt{y}\; i^1 = \pm \frac{\mu}{\lambda} \sqrt{y},$$

für 4.

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda} i^1 \sqrt{y}\, i^{-1} = \mp \frac{\mu}{\lambda} \sqrt{y}.$$

Wir haben damit alle überhaupt möglichen Fälle untersucht (dies ist der Grund, weshalb wir von Anfang an jede Möglichkeit der Vorzeichen beachteten).

Für die asymptotische Lösung $y \to \infty$, d. h. $x - C_0^2/\mu^2 \to \infty$, forderten wir in § 2, b) bereits aus physikalischen Gründen für große $x$ ein positives Vorzeichen für $\mathfrak{E}$. Die *einzige* Möglichkeit, ein solches Verhalten zu erzielen, bieten die Voraussetzungen 3. und 4. und zwar

$$\frac{b}{a} = -\, i^{2/3} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{E} = -\frac{\mu}{\lambda} i \sqrt{y}\, \boldsymbol{\Phi}\left(+\frac{2}{3} \mu \lambda i y^{3/2}\right),$$

$$\frac{b}{a} = -\, i^{-2/3} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{E} = +\frac{\mu}{\lambda} i \sqrt{y}\, \boldsymbol{\Phi}\left(-\frac{2}{3} \mu \lambda i y^{3/2}\right),$$

oder zusammengefaßt:

$$\mathfrak{E} = \mp \frac{\mu}{\lambda} i \sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}}\, \boldsymbol{\Phi}\left(\pm \frac{2}{3} \mu \lambda i \left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}\right) \text{ mit } \frac{b}{a} = -\, i^{\pm 2/3}. \quad (15)$$

Betrachten wir den Ausdruck:

$$\mp\, i \boldsymbol{\Phi}(\pm\, i y) \quad \text{mit} \quad \frac{b}{a} = -\, i^{\pm 2/3}.$$

Es folgt:

$$-i\Phi(+iy) = -i\frac{J_{-2/3}(iy) + J_{2/3}(iy)\,i^{2/3}}{J_{1/3}(iy) - J_{-1/3}(iy)\,i^{2/3}}$$

$$= -\frac{i^{2/3}J_{-2/3}(iy) - i^{-2/3}J_{2/3}(iy)}{i^{-1/3}J_{1/3}(iy) - i^{1/3}J_{-1/3}(iy)},$$

$$+i\Phi(-iy) = -\frac{i^{-2/3}J_{-2/3}(-iy) - i^{2/3}J_{2/3}(-iy)}{i^{+1/3}J_{1/3}(-iy) - i^{-1/3}J_{-1/3}(-iy)}.$$

Aus der Reihenentwicklung der B. F. für komplexe $z = x + iy$ entnehmen wir [J. E., S. 194, a)]:

$$J_p(iy) = i^p\left(\frac{y}{2}\right)^p \sum_k a_k (y)^{2k}$$

oder

$$i^{-p}J_p(iy) = i^p J_p(-iy) = \text{reell}.$$

Für die obigen Ausdrücke folgt damit:

$$-i\Phi(+iy) = +i\Phi(-iy) = \text{reell}$$

oder für $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{E} = \pm\frac{\mu}{\lambda}\sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\,\frac{i^{\pm 2/3}J_{-2/3} - i^{\mp 2/3}J_{2/3}}{i^{\pm 1/3}J_{-1/3} - i^{\mp 1/3}J_{1/3}}}\arg\left(\pm\frac{2}{3}i\mu\lambda\left(x - \frac{C_0^2}{\mu_2}\right)^{3/2}\right). \quad (16)$$

Beide Vorzeichen liefern zahlenmäßig das gleiche, wir werden uns für irgend eines entscheiden: Wählen wir das obere (+).

Bei der asymptotischen Entwicklung der Hankelschen Funktionen hatten wir bisher nur das erste Glied berücksichtigt. Suchen wir eine bessere Näherung, so benutzen wir die asymptotische Entwicklung (J. E., S. 204, oben):

$$\tfrac{1}{2}H_p^{(1)}(z) = \frac{i^{\mp(p+1/2)}}{\sqrt{2\pi z}}e^{\pm iz}S_p(\mp 2iz),$$

wobei $S_p(x)$ definiert ist als [J. E., S. 203 oben, § 2, a)]:

$$S_p(x) = 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{(4p^2 - 1^2)(4p^2 - 3^2)\ldots(4p^2 - (2\nu - 1)^2)}{\nu!\quad (4x)^\nu}.$$

Man erkennt aus dieser Definition:

$$S_p(x) = S_{-p}(x).$$

Nehmen wir in (14) das obere Vorzeichen, d. h. $\Phi(+iy)$ mit (II) = (IV) = 0, so erhalten wir die erweiterte Gleichung (14) in folgender Form:

$$\Phi(+iy) = \frac{(\mathrm{I})\,S_{2/3}(+2y)}{(\mathrm{III})\,S_{1/3}(+2y)},$$

das Korrekturglied wird also $\frac{S_{2/3}(y)}{S_{1/3}(y)}$, da in diesem Fall in (14) die Glieder mit $e^{-y}$ allein übrigbleiben, welche von $H_p^{(1)}$ herrührten. Nehmen wir das erste Glied der Entwicklung für $S_p(x)$, so folgt:

$$\frac{S_{2/3}(y)}{S_{1/3}(y)} = \frac{1 + \frac{7}{72}y + \cdots}{1 - \frac{5}{72}y + \cdots} = 1 + \frac{1}{6y} + \cdots$$

für $y \to \infty$.

Setzen wir für $y$ seinem Wert entsprechend Gleichung (15) ein, so wird die verbesserte asymptotische Lösung für $\mathfrak{E}$:

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}} + \frac{1}{4\lambda^2\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)} + \cdots \tag{17}$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (2).

Das Resultat unserer Untersuchung über das Verhalten der Lösung für große $x$-Werte ($x \to \infty$), das sich in Gleichung (16) ergibt, besitzt nur noch eine Integrationskonstante: $C_0^2$. Die andere wurde in der Form $b/a = -i^{\pm 2/3}$ bestimmt, aus der physikalischen Forderung positiver Feldstärken im Unendlichen. Wir haben also damit über eine Konstante schon verfügt: Physikalisch interpretiert heißt das, daß wir die Grenzbedingung für eine Elektrode damit schon festgelegt haben. Welcher Art diese ist, ersehen wir aus dem asymptotischen Verhalten von $\mathfrak{E}$ entsprechend Gleichung (17); für $x \to \infty$ geht $\mathfrak{E} \to \infty$, $n = \Delta\frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x} \to 0$ und $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \to 0$ [analog dem Ergebnis in § 2, b)].

Die Gleichung (16) stellt die Lösung des Problems dar, wenn eine neutrale Elektrode ($\mathrm{d}n/\mathrm{d}x = 0$) sich im Unendlichen befindet, und zwar für alle $x$-Werte entsprechend $x - \frac{C_0^2}{\mu^2} > 0$.

Für $x$-Werte in der Umgebung der Stelle $x = \frac{C_0^2}{\mu^2} = 0$ verhält sich diese Lösung wie in Gleichung (11) beschrieben.

Wir untersuchen jetzt, wie sich diese Lösung im Gebiet $x - \frac{C_0^2}{\mu^2} < 0$, d. h. in der Umgebung der im Endlichen gelegenen Elektrode, verhält:

Der Ausdruck $b\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)$ mit $b = -\mu^2\lambda^2$ wird positiv. Die allgemeine Lösung (10) lautet:

$$\mathfrak{E} = \mp\frac{\mu}{\lambda}\sqrt{\frac{C_0^2}{\mu^2} - x}\,\Phi\left(\pm\frac{2}{3}\mu\lambda\left(\frac{C_0^2}{\mu^2} - x\right)^{3/2}\right). \tag{18}$$

Wir untersuchen das Verhalten dieser Lösung für $b/a = -i^{\pm 2/3}$. Wir bemerken zuvor, daß aus der Entwicklung der B. F. im Nullpunkt folgende Beziehung hervorgeht:

$$J_p(-y) = (-1)^p J_p(+y). \tag{19}$$

Es ist nach (9):

$$\Phi(+y) = \frac{J_{-2/3}(y) + i^{\pm 2/3} J_{2/3}(y)}{J_{1/3}(y) - i^{\pm 2/3} J_{-1/3}(y)}. \tag{20}$$

Die Funktion $J_p(x)$ für reelle $x$-Werte ist reell, wie auch aus obiger Entwicklung zu ersehen ist. Es ist [in (19) $(-1)^p = i^{\pm 2p}$ gesetzt]:

$$\Phi(-y) = \frac{i^{\mp 4/3} J_{-2/3}(y) + i^{\pm 2/3 \pm 4/3} J_{2/3}(y)}{i^{\pm 2/3} J_{1/3}(y) - i^{\pm 2/3 \mp 2/3} J_{-1/3}(y)}. \tag{21}$$

Formel (20) zeigt, daß $\Phi$ (positives Argument) komplexe Werte der Funktion $\Phi$ liefert; wir verlangen natürlich für $0 < x < C_0^2/\mu^2$ ein reelles $\mathfrak{E}$, d. h. das obere Vorzeichen in (18) fällt aus unserer Betrachtung aus. Untersuchen wir das untere Zeichen mit negativem Argument von $\Phi$:

Wir bilden alle möglichen Kombinationen der in (21) auftretenden, voneinander unabhängigen Vorzeichen:

1. $\dfrac{b}{a} = -i^{2/3}$; $(-1)^p = i^{2p}$

$$\Phi(-y) = \frac{-i^{2/3} J_{-2/3} - J_{2/3}}{i^{2/3} J_{1/3} - J_{-1/3}} \text{ (komplex).}$$

2. $\dfrac{b}{a} = -i^{-2/3}$; $(-1)^p = i^{-2p}$

$$\Phi(-y) = \frac{-i^{-2/3} J_{-2/3} - J_{-2/3}}{i^{-2/3} J_{1/3} - J_{-1/3}} \text{ (komplex).}$$

3. $\dfrac{b}{a} = -i^{+2/3}$; $(-1)^p = i^{-2p}$

$$\Phi(-y) = \frac{J_{2/3} - J_{-2/3}}{J_{1/3} + J_{-1/3}} \arg(y) \quad \text{(reell).}$$

4. $\dfrac{b}{a} = -i^{-2/3}$; $(-1)^p = i^{+2p}$

$$\Phi(-y) = \frac{J_{2/3} - J_{-2/3}}{J_{1/3} + J_{-1/3}} \arg(y) \quad \text{(reell).}$$

Brauchbar sind also die Fälle 3. und 4., welche beide das gleiche Resultat liefern. Wir erhalten aus (18) eine brauchbare Lösung, wenn wir a) das untere Vorzeichen nehmen und b) korrespondierend die Werte

$$\frac{b}{a} = -i^{\pm 2/3} \qquad \text{und} \qquad (-1)^p = i^{\mp 2p}$$

einsetzen. Für $x < C_0^2/\mu^2$ schließt sich also folgende Lösung an die oben für große $x$ gefundene an:

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\sqrt{\frac{C_0^2}{\mu^2} - x}\;\frac{J_{-2/3} - J_{2/3}}{J_{1/3} + J_{-1/3}}\arg\left(+\frac{2}{3}\mu\lambda\left(\frac{C_0^2}{\mu^2} - x\right)^{3/2}\right). \qquad (22)$$

Insbesondere erhalten wir die Grenzfeldstärke an der Elektrode $x = 0$ zu:

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{C_0}{\lambda}\;\frac{J_{-2/3} - J_{2/3}}{J_{1/3} + J_{-1/3}}\arg\left(\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\right). \qquad (23)$$

Wir betrachten nun den Fall, daß $b/a$ sehr wenig von dem oben gefundenen Werte $-i^{\pm 2/3}$ abweicht. Wir wissen aus dem Bisherigen, daß für $x \to \infty$ bei der geringsten Abweichung von diesem Wert die Feldstärke negativen Werten zustrebt. Für große endliche Werte von $x$ besteht jedoch die Möglichkeit, daß $\mathfrak{E}$ zunächst positive Werte besitzt, um dann erst bei noch größeren $x$-Werten das Vorzeichen zu wechseln. Wir setzen

$$\frac{b}{a} = -i^{2/3} - \bar{\varepsilon} \qquad \text{und} \qquad |\bar{\varepsilon}| \ll 1,$$

unter Benutzung der asymptotischen Lösung wird dann nach (9) und (13) für große Argumente:

$$\Phi(iy) = \frac{(i^{2/3-1} + i^{2/3}i^{-2/3-1} + i^{-2/3-1}\bar{\varepsilon}) + e^{2y}(i^{-2/3} + i^{2/3}i^{2/3} + \bar{\varepsilon}\,i^{2/3})}{(i^{-1/3-1} - i^{2/3}i^{1/3-1} - i^{1/3-1}\bar{\varepsilon}) + e^{2y}(i^{1/3} - i^{2/3}i^{-1/3} - \bar{\varepsilon}\,i^{-1/3})}$$

$$= i\,\frac{1 + \dfrac{\bar{\varepsilon}}{i^{-1} - i^{1/3} - i^{-1/3}\bar{\varepsilon}}\,e^{2y}}{1 - \dfrac{\bar{\varepsilon}}{i^{-1} - i^{1/3} - i^{-1/3}\bar{\varepsilon}}\,e^{2y}}.$$

Wir setzen

$$\frac{\bar{\varepsilon}}{i^{-1} - i^{1/3} - i^{-1/3}\bar{\varepsilon}} = \varepsilon \qquad (\varepsilon \ll 1) \qquad \text{und reell} \qquad (24)$$

womit

$$\Phi(iy) = i\,\frac{1 + \varepsilon e^{2y}}{1 - \varepsilon e^{2y}} \qquad (y \gg 1,\ \varepsilon \ll 1); \qquad (25)$$

für $y \to \infty$ und $\varepsilon \neq 0$ wird der Ausdruck, wie zu erwarten, negativ. Für endliche $y$ jedoch kann er positive Werte annehmen. Wie man leicht überlegt, zeigt die Funktion $h(y) = \dfrac{1 + \varepsilon e^{2y}}{1 - \varepsilon e^{2y}}$ einen Verlauf entsprechend Fig. 1: $h$ wird $\infty$ für $y = \dfrac{1}{2}\ln\dfrac{1}{\varepsilon}$; da $\varepsilon \ll 1$, liegt diese Stelle bei großen $y$-Werten. Die Funktion zeigt bei sehr kleinen $\varepsilon$-Werten das charakteristische Verhalten, daß sie zunächst praktisch konstant den Wert 1 beibehält, um dann

plötzlich, wenn $y$ groß genug geworden ist, steil anzusteigen. Das asympt. korrigierte Verhalten von $\mathfrak{E}$ folgt also in diesem Fall entsprechend Gleichung (16) zu:

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\sqrt{x - \frac{C_0^2}{\mu^2}}\;\frac{1 + \varepsilon\, e^{{}^4/_3\,\mu\lambda\left(x-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}}}{1 - \varepsilon\, e^{{}^4/_3\,\mu\lambda\left(x-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}}} \qquad (26)$$

$$(y \gg 1,\ \varepsilon \ll 1).$$

Der unendlich fernen Elektrode entspricht der Wert $\varepsilon = 0$. Nehmen wir nun aber an, daß die zweite Elektrode zwar nicht im Unendlichen, wohl aber so weit entfernt sei, daß das Argument $x - \frac{C_0^2}{\mu^2}$ so hohe positive Werte annimmt, daß die asympt. Entwicklung bereits Gültigkeit besitzt, so strebt $\mathfrak{E}$ dem Wert der Gleichung (26) zu, um bei immer weiter hinausrückender Elektrode stetig den $\varepsilon = 0$ entsprechenden Wert anzunehmen. Wir haben in $\varepsilon$ für diesen Fall die 2. Integrationskonstante neben $C_0$ zu suchen, mit deren Hilfe wir unter Benutzung von (26) die Grenzbedingung an der 2. Elektrode erfüllen können. Für kleine $y$-Werte nimmt die Funktion $h$ schnell den Wert 1 an, da $\varepsilon$ eine sehr kleine Zahl ist.

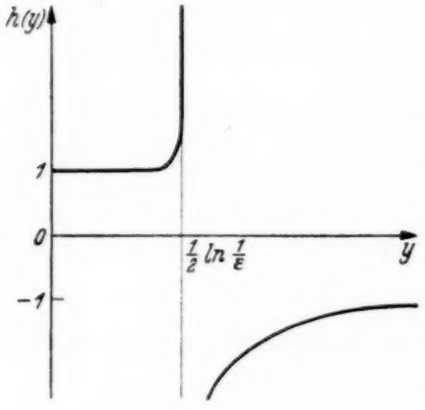


Fig. 1.

Die Korrektionsfunktion $h$ hat die Eigenschaft, infolge des charakteristischen Verhaltens der $e$-Funktion, erst ganz plötzlich zu ins Gewicht fallenden Werten anzusteigen. Für alle kleineren $y$-Werte verhält sie sich neutral. Was bedeutet diese Tatsache für die Bestimmung der beiden Integrationskonstanten? Die eine Grenzbedingung ist an der Stelle $x = 0$ zu erfüllen. Der Wert von $\varepsilon$ übt hier einen vollkommen verschwindenden Einfluß auf die Funktion $\mathfrak{E}$ aus, [$|b/a|$ praktisch gleich (1)], wir können also die Konstante $C_0^2$ *unabhängig* von den Verhältnissen an der anderen Elektrode für $x = 0$ bestimmen. Umgekehrt bestimmen wir dann an der Elektrode $x = d$ den entsprechenden Wert $\varepsilon$ unter Verwendung des bereits gefundenen Wertes $C_0^2$. Die Bedingung für die Anwendung der Gleichung (26) ist also die, daß $x - \frac{C_0^2}{\mu^2}$ so groß ist für $x = d$, daß für die B. F. bereits die asympt. Entwicklungen gelten.

Wir werden weiter unten bei den numerischen Betrachtungen sehen, daß für die uns interessierenden Werte der Ströme und Abstände diese Be-

dingung meist erfüllt ist. Physikalisch gesehen bedeutet dies, daß bei genügenden Abständen (bei vorgegebenem Strom etwa) die Verhältnisse an den beiden Elektroden praktisch voneinander unabhängig werden. An der Elektrode $K$, wo der Wert von $\varepsilon$ entsprechend zu bestimmen ist, wird das Feld die austretenden Träger sogleich abbremsen und zurücktransportieren, der Einfluß der Emission dieser Elektrode kann sich nur in ganz dünnen Schichten an derselben auswirken; auf den weitaus größten Teil des weiteren Feldverlaufes macht er sich praktisch nicht mehr bemerkbar.

Wir können bei den B. F. der Ordnung $^1/_3$ und $^2/_3$ im Komplexen bei einem Argument $x = 6$ die oben verwandten asympt. Beziehungen bereits als genügend genau betrachten (vgl. auch die Kurven J. E. S. 285, Fig. 148) und die Gültigkeit unserer entwickelten Gleichungen unter die Bedingung stellen:

$$\frac{2}{3}\,\mu\,\lambda\left(d-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2} \geqq 6; \tag{27}$$

die Lösung für $\mathfrak{E}$ für $x > \frac{C_0^2}{\mu^2}$ schreiben wir dann mit (16):

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\sqrt{x-\frac{C_0^2}{\mu^2}}\,\frac{i^{2/3}J_{-2/3}-i^{-2/3}J_{2/3}}{i^{1/3}J_{-1/3}-i^{-1/3}J_{1/3}}\,\arg\left(\frac{2}{3}\,i\,\mu\,\lambda\left(x-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{2/3}\right) \cdot\frac{1+e^{4/3\,\mu\,\lambda\left(x-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}}}{1-e^{4/3\,\mu\,\lambda\left(x-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}}}. \tag{28}$$

Ist die Bedingung (27) nicht erfüllt, können wir die asympt. Entwicklungen nicht anwenden und über die Konstante $b/a$ vorerst keine Aussage machen. Wir haben in diesem Fall die zwei Integrationskonstanten $C_0^2$ und $b/a$ aus den beiden Grenzbedingungen zu bestimmen.

Wir erhalten zwei transzendente Gleichungen, aus denen die beiden Konstanten hervorgehen. Physikalisch bedeutet dies, daß die Ströme bzw. Abstände in diesem Fall so klein sind, daß sich die beiden Elektroden gegenseitig durch ihr Verhalten in bezug auf den Emissionsstrom beeinflussen.

Die numerische Berechnung der Konstanten gestaltet sich in diesem Fall sehr kompliziert; da die Größenordnung der Werte für Ströme und Abstände so klein ist, daß uns diese Fälle vom praktisch quantitativen Standpunkt aus nicht besonders interessieren, sehen wir von einer ausführlichen Diskussion dieses Falles ab. Wir beschränken uns auf folgende Untersuchung: Die Lösung im allgemeinen Falle für $x < \frac{C_0^2}{\mu^2}$ lautete (18):

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\sqrt{\frac{C_0^2}{\mu^2}-x}\,\frac{a\,J_{-2/3}-b\,J_{2/3}}{a\,J_{1/3}+b\,J_{-1/3}}\,\arg\left(\frac{2}{3}\,\mu\,\lambda\left(\frac{C_0^2}{\mu^2}-x\right)^{3/2}\right). \tag{29}$$

Wir nehmen an, es sei $b/a$ und $C_0^2$ (beide reell) aus den Grenzbedingungen bereits bestimmt. Der Wert von $\mathfrak{E}$ an der Stelle $x = 0$ ist:

$$\mathfrak{E}_0 = \frac{C_0}{\lambda} \frac{a J_{-2/3} - b J_{2/3}}{a J_{1/3} + b J_{-1/3}} \arg\left(\frac{2}{3} \mu \lambda \frac{C_0^3}{\mu^3}\right). \tag{30}$$

Betrachten wir den Fall der Sättigung, d. h. $i = i_a$ und $\mathfrak{E}_0 = 0$, so befinden wir uns für $x = 0$ an einer Nullstelle des Zählers. ($C_0 \neq 0$, der Nenner ist bei endlichem reellen Argument stets endlich.) Wir bewegen uns von der Elektrode $x = 0$ in das Medium, d. h. wir lassen $x$ wachsen und verfolgen das Verhalten von $\mathfrak{E}$ entsprechend (29). Die Wurzel $\sqrt{\frac{C_0^2}{\mu^2} - x}$ nimmt stetig ab. Da $\mathfrak{E}$ stets endlich bleiben soll, darf die Argumentänderung bei wachsendem $x$ in (29) nicht so groß werden, daß eine Nullstelle des Nenners erreicht wird. Eine solche tritt bei einem Argument $\xi'$ auf, welches durch die Beziehung

$$-\frac{J_{-1/3}(\xi')}{J_{1/3}(\xi')} = \frac{a}{b}$$

gegeben ist.

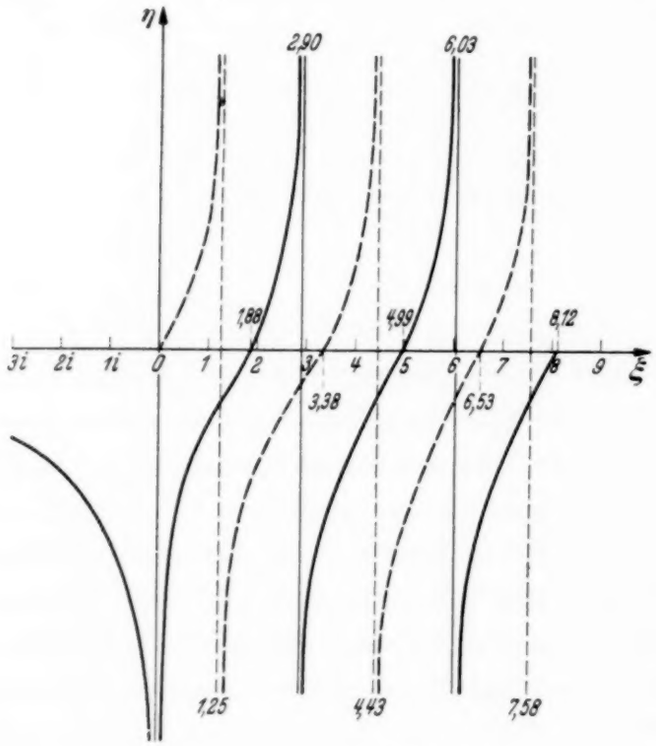



Fig. 2. Skizze der Kurven: $-\frac{J_{-1/3}(\xi')}{J_{1/3}(\xi')} = \eta$ (ausgezogen), $\frac{J_{2/3}(\xi'')}{J_{-2/3}(\xi'')} = \eta$ (gestrichelt).

In Fig. 2 sind die Kurven

$$-\frac{J_{-1/3}(\xi')}{J_{1/3}(\xi')} = \eta$$

und

$$\frac{J_{2/3}(\xi'')}{J_{-2/3}(\xi'')} = \eta$$

gezeichnet (nur insoweit maßstäblich, als es hier gebraucht wird).

Betrachten wir einen bestimmten numerischen Fall, bei dem wir uns $a/b$ als feste Zahl vorgegeben denken, so befinden wir uns für $x = 0$ an einer Nullstelle des Zählers in (29), d. h. $\frac{J_{2/3}(\xi'')}{J_{-2/3}(\xi'')} = \frac{a}{b} = \eta$. Ziehen wir in Fig. 2 in Höhe der Ordinate $a/b = \eta$ eine Parallele zur Abszisse, so schneidet dieselbe die Kurven $\frac{J_{2/3}}{J_{-2/3}} = \frac{a}{b} = \eta$ an Punkten mit den Abszissen $\xi''$, deren

eine dem Wert unseres Argumentes in (29) für $x = 0$ entspricht. Die gleiche Parallele $\eta = a/b$ schneidet die Kurven $-\frac{J_{-1/3}(\xi')}{J_{1/3}(\xi')} = \eta$ an Punkten mit den Abszissen $\xi'$, für die der Nenner in (29) gleich 0, d. h. $\mathfrak{E}$ gleich unendlich wird. Bei von $x = 0$ ($\xi''$) aus stetig wachsendem $x$ bewegen wir uns mit dem Argument auf der $\xi$-Achse stetig von $\xi''$ aus nach links. Ist der Argumentzuwachs so groß, daß wir zu der $\xi''$ links benachbarten Abszisse $\xi'$ gelangen, wird hier $\mathfrak{E}$ bereits unendlich; aus physikalischen Gründen ist die Form der Lösung (29) auf solche Probleme beschränkt, die einem Argumentzuwachs kleiner als $\xi'' - \xi'$ entsprechen. Wir stellen für diese Bedingung eine Ungleichung (32) auf, aus der wir die phys. Bedeutung einer solchen Beschränkung des Argumentzuwachses ablesen werden.

Infolge der char. Form der Kurven der Fig. 2, in der sich stets die gestrichelten und die ausgezogenen Kurven trennen, muß also ein Argumentzuwachs kleiner als der Abstand zweier solcher Kurven für irgendeine Höhe $\eta$ sein. Aus der Theorie der Bessel-Funktionen geht hervor, daß wir ihn größenordnungsmäßig gleich $\pi/2$ setzen können. Unsere Form (29) der Lösung eignet sich demnach nur für solche Ströme bzw. Abstände, für die gilt:

$$\xi'' - \xi' < \pi/2$$

oder $-[\arg.(d) - \arg.(0)] < \pi/2$ und $\arg.(0) > 1{,}25$, oder mit (29)

$$\frac{2}{3}\mu\lambda\left(\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2} - \frac{2}{3}\mu\lambda\left(\frac{C_0^2}{\mu^2} - \mathrm{d}\right)^{3/2} < \frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad \frac{2}{3}\mu\lambda\frac{C_0^3}{\mu^3} > 1{,}25. \tag{31}$$

Ist das Argument für $x = 0$ nämlich kleiner als 1,25, so sieht man aus Fig. 2, daß hier andere Verhältnisse eintreten. Lassen wir hier von $x = 0$ ausgehend $x$ wachsen, erreichen wir keine gestrichelte noch ausgezogene Kurve (Nullstelle des Nenners) mehr, sondern wandern mit dem Argument ins Komplexe hinüber. Erreichen wir an der Stelle $d$ ein Argument der Größe $6\,i$ etwa, so treten wir in den Bereich der Formel (28) ein.

Sind die äußeren Ströme nur klein genug, erreichen wir bestimmt $\frac{2}{3}\mu\lambda\frac{C_0^3}{\mu^3} = \frac{2}{3}\lambda C_0^3\frac{\Delta D}{i} > 1{,}25$, für größere Ströme kommen wir in das Zwischengebiet und ins Komplexe, um bei noch größeren Strömen $i$ die Vorgänge mittels Gleichung (28) usw. beschreiben zu können.

Wir können die Bedingungen für die Gültigkeit des Gebiets für kleine Ströme noch etwas umformen:

Aus (31) folgt

$$\frac{2}{3}\mu\lambda\frac{C_0^3}{\mu^3}\left(1 - \left(1 - \frac{\mathrm{d}\,\mu^2}{C_0^2}\right)^{3/2}\right) < \frac{\pi}{2}.$$

Ist $\frac{\mathrm{d}\mu^2}{C_0^2} \ll 1$, was für kleine Ströme $i(\mu)$ der Fall wird, so folgt

$$\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\left(1 - 1 + \frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}\mu^2}{C_0^2}\right) = \lambda C_0 \,\mathrm{d} < \frac{\pi}{2}.$$

In (31) eingeführt, folgt mit $\mu^2 = i/D\Delta$

$$i d^3 < \frac{2\pi^3}{30}\frac{D\Delta}{\lambda^2}. \tag{32}$$

Die Lösung (29) ist auf Ströme und Abstände beschränkt, welche so klein sind, daß sie der Ungleichung (32) genügen. Für diel. Flüssigkeiten ergibt sich größenordnungsmäßig $id^3 < 2{,}5 \cdot 10^{-19}$, für Gase $id^3 < 2{,}6 \cdot 10^{-16}$, d. h. Ströme bzw. Abstände, die so klein sind, daß sie für unsere numerischen Untersuchungen außer Betracht fallen.

*§ 5. Spannung.* Wir bestimmen die Größe der Spannung $U$. Setzen wir $\mathfrak{E} = \mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}x$, so ist $U = \int_0^d \mathfrak{E}\,\mathrm{d}x = \varphi_d - \varphi_0$. Unsere allgemeine Lösung für $\mathfrak{E}$ entsprechend (3) und (7) liefert das Potential bis auf die willkürliche Konstante:

$$\varphi = -\frac{1}{\lambda^2}\ln y. \tag{33}$$

Wir behandeln zunächst den uns am meisten interessierenden Fall der größeren Ströme und Abstände mit $b/a = -i^{2/3}$.

Es wird unter Benutzung des asympt. Verhaltens der B. F. für $x = d$:

$$\begin{aligned} Z_{1/3}(iy) &= aJ_{1/3}(iy) + bJ_{-1/3}(iy) \\ &= \frac{e^{-y}(a i^{-1/3} + b i^{1/3})\, i^{-1} + e^{y}(a i^{1/3} + b i^{-1/3})}{\sqrt{2\pi y}} \\ Z_{1/3} &= C \cdot e^{-y} \cdot y^{-1/2}. \end{aligned} \tag{34}$$

Der Abstand $x$ beginnt bei $x = 0$, das Argument ist $(C_0^2/\mu^2 - x)^{3/2}$; solange $x < C_0^2/\mu^2$ ist, gelten die Beziehungen (22). Von der Stelle $x = C_0^2/\mu^2$ wird das Argument $(C_0^2/\mu^2 - x)^{3/2}$ komplex und von hier an gelten die Gleichungen (16). Wir werden dementsprechend die Berechnung der Spannung unterteilen (vgl. Fig. 3). An der Stelle $x = C_0^2/\mu^2$ müssen beide Gleichungen, die ja nur verschiedene Ausdrucksformen *einer* Lösung sind, identisch werden. Es wird:

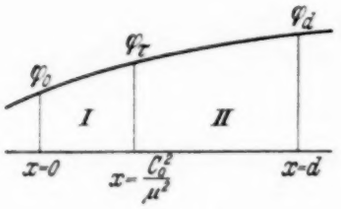


Fig. 3.

$$U = \varphi_d - \varphi_0 = \varphi_{d_{\mathrm{II}}} - \varphi_{\tau_{\mathrm{II}}} + \varphi_{\tau_{\mathrm{I}}} - \varphi_{d_{\mathrm{I}}}.$$

Auf Grund des oben Gesagten, ist aber

$\varphi_{\tau_{\mathrm{I}}} = \varphi_{\tau_{\mathrm{II}}}$ und es wird $U = \varphi_{d_{\mathrm{II}}} - \varphi_{0_{\mathrm{I}}}$,

wobei die Indizes I, II die Anwendung der entsprechenden Formeln in den Gebieten II [Gleichung (16)] und I [Gleichung (22)] bedeuten. Es wird mit (33) und (34)

$$\varphi_{d_{II}} = -\frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{1}{2}\ln\left(d-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\ln\frac{2}{3}\sqrt{b}\left(d-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}-\frac{2}{3}\sqrt{b}\left(d-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}+\ln C\right).$$

Es wird mit $b/a = -i^{2/3}$

$$Z_{1/3}(-y) = aJ_{1/3}(-y)+bJ_{-1/3}(-y) = a\,i^{-2/3}\left(J_{1/3}(y)+J_{-1/3}(y)\right)$$

und mit (7) und (18)

$$\varphi_{0_I} = \frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{1}{2}\ln\frac{C_0^2}{\mu^2}+\ln\left[J_{1/3}\left(\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\right)+J_{-1/3}\left(\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\right)\right]+\ln C'\right)$$

und damit, da die log. der Konstanten bei der Differenzbildung herausfallen, für $b/a = -i^{2/3}$:

$$U = \frac{2}{3}\frac{\mu}{\lambda}\left(d-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}+\frac{1}{\lambda^2}\ln\left\{J_{1/3}\left(\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\right)+J_{-1/3}\left(\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\right)\right\}$$
$$+\frac{1}{4\lambda^2}\ln\frac{C_0^4}{\mu^4}\left(d-\frac{C_0^2}{\mu^2}\right). \qquad (35)$$

Der Grund, warum wir die Spannung für die asympt. Lösung zwischen $x = 0$ und $x = d$ berechneten, ist der, daß wir, wie wir oben sahen, durch Anbringen einer kleinen Korrektur ($\varepsilon$) diese Lösung auch für endliche Elektrodenentfernung benutzen können, wenn nur Abstände und Ströme groß genug sind. Die Korrektionsfunktion $h$ [vgl. (26)] hatte aber die Eigenschaft, eine große Weile konstant zu bleiben, um dann plötzlich, in Nähe der 2. Elektrode, steil anzusteigen. Sie modifiziert den Feldverlauf nur in einem ganz kleinen Stück, weshalb wir, wie die späteren Rechnungen zeigen, in genügender Genauigkeit mit der Spannung (35) rechnen dürfen. Um den Fehler später bestimmen zu können, berechnen wir die Korrektur für die Spannung $U$:

Es sei: $b/a = -i^{2/3}+\bar{\varepsilon}$. Es folgt mit (34) oben:

$$Z_{1/3} = \frac{a\,e^{-y}}{\sqrt{2\pi y}}\cdot(i^{-4/3}-1-\bar{\varepsilon}\,i^{-2/3})\left\{1-\frac{\bar{\varepsilon}\,e^{2y}}{i^{-1}-i^{1/3}-\bar{\varepsilon}\,i^{-1/3}}\right\}.$$

Wir hatten (24):

$$\frac{\varepsilon}{i^{-1}-i^{1/3}-\bar{\varepsilon}\,i^{-1/3}} = \varepsilon$$

gesetzt. Damit:

$$Z_{1/3} = \text{Const}\cdot\frac{e^{-y}}{\sqrt{y}}(1-\varepsilon e^{2y}).$$

Wie man sieht, wird entsprechend Anwendung der Gleichung (28) für $\mathfrak{E}$:

$$\Delta U = -\frac{1}{\lambda^2} \ln \left(1 - \varepsilon e^{\frac{4}{3} \mu \lambda \left(d - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}}\right), \tag{36}$$

das Korrekturglied für die Spannung $U$.

Der Ausdruck für die Spannung im allgemeinen Fall ($b/a$ beliebig) läßt sich analog mit dem Obigen leicht hinschreiben. Infolge der beschränkten praktischen Verwertung verzichten wir hier darauf.

*§ 6. Umformungen und Zusammenstellung für quantitative Untersuchungen.* Wir wollen in diesem Abschnitt einige Umformungen und Berechnungen durchführen, die uns die praktische Auswertung der bisher gefundenen Formeln erleichtern.

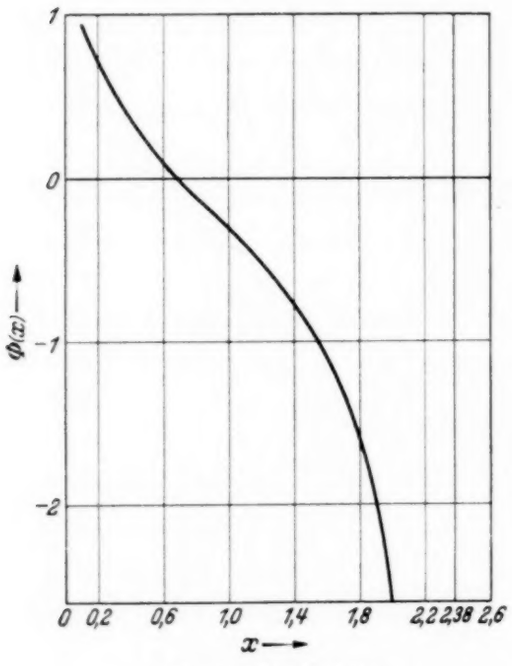



Fig. 4. Die Funktion

$$\Phi(x) = \frac{J_{-2/3}(x) - J_{2/3}(x)}{J_{1/3}(x) + J_{-1/3}(x)}.$$

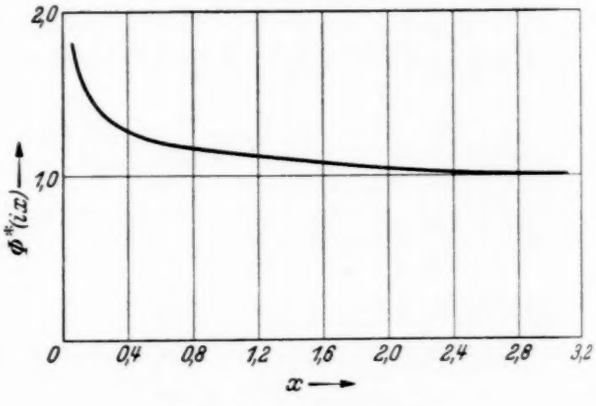



Fig. 5. Die Funktion

$$\Phi^*(ix) = \frac{i^{2/3} J_{-2/3}(ix) - i^{-2/3} J_{2/3}(ix)}{i^{1/3} J_{-1/3}(ix) - i^{-1/3} J_{1/3}(ix)}.$$

Wir berechnen zunächst einige „Stammfunktionen".

a) $\Phi(x)$.

Wir definieren:

$$\Phi(x) = \frac{J_{-2/3}(x) - J_{2/3}(x)}{J_{1/3}(x) - J_{-1/3}(x)},$$

$$\Phi^*(ix) = \frac{i^{2/3} J_{-2/3}(ix) - i^{-2/3} J_{2/3}(ix)}{i^{1/3} J_{-1/3}(ix) - i^{-1/3} J_{1/3}(ix)}.$$

Die Kurven $\Phi$ wurden unter Benutzung der Funktionen $F(x)$, welche durch Multiplikation von Besselschen Funktionen mit konstanten Werten einer $\Gamma$-Funktion entstehen[1]) und Tabellen in J.E., S. 285, punktweise berechnet und in Fig. 4 und 5 aufgetragen.

[1]) A. Dinnik, Arch. d. Math. u. Phys. (3) **18**, 337, 1911.

b) $\varphi(x)$.

Wir definieren:

$$\begin{aligned} &\text{Für} \quad x < 0 \qquad \varphi(x) = |x|^{1/2} \Phi(|x|^{3/2}), \\ &\text{Für} \quad x > 0 \qquad \varphi(x) = x^{1/2} \Phi^*(i x^{3/2}). \end{aligned} \tag{37}$$

Die Funktionen $\Phi(x)$ und $\Phi^*(ix)$ sind zwei Darstellungen der gleichen analytischen Funktion, nämlich unserer oben definierten Funktion $\Phi$ [vgl. (9)]. Für $x = 0$ werden sie infolge $J_{-2/3}$ unendlich. Die Multiplikation

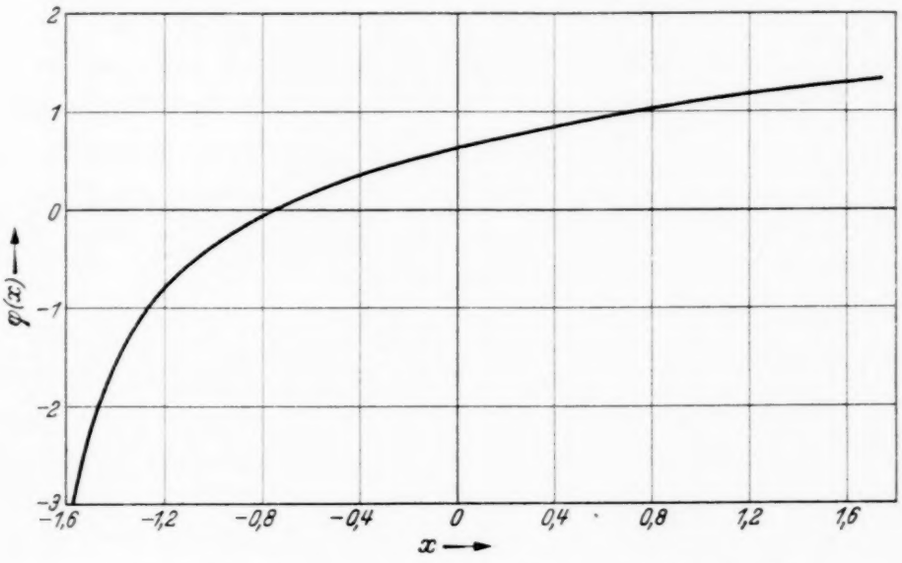



Fig. 6. Die Funktion $\varphi(x)$: $x<0$: $\varphi(x) = |x|^{1/2} \Phi(|x|^{3/2})$, $x>0$: $\varphi(x) = |x^{1/2}| \Phi^*(ix)^{3/2}$.

mit $\sqrt{x}$ erzwingt einen endlichen Verlauf im ganzen Gebiet. Unter Verwendung der Entwicklung der B. F. im Nullpunkt stellt sich die Funktion $\varphi$ in der Umgebung der Stelle $x = 0$ dar mittels:

$$\varphi = \frac{2}{3x + 2^{2/3} \dfrac{(-2/3)!}{(-1/3)!}} \quad \text{für} \quad x \to 0,$$

oder

$$\varphi = \frac{2}{3x + 3{,}1403} \quad \text{mit} \quad \varphi(0) = \frac{2}{3{,}1403} = 0{,}6369.$$

Der Gesamtverlauf der Funktion $\varphi(x)$ ist in Fig. 6 dargestellt.

c) $\psi(x)$.

Wir definieren:

$$\psi(x) = J_{1/3}(x) + J_{-1/3}(x), \tag{38}$$

aufgetragen in Fig. 7.

Für den Fall $|b/a| = 1$, der uns praktisch interessieren wird, formen wir unsere Gleichungen in folgender Weise um:

α) $x < C_0^2/\mu^2$.

Wir übernehmen Gleichung (22) und schreiben dafür:

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\left(\frac{2}{3}\mu\lambda\right)^{-1/3} \varphi\left(\left(\frac{2}{3}\mu\lambda\right)^{2/3}\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)\right)$$

unter Einführung unserer unter b) für negative Argumente definierten Funktion $\varphi$. Es folgt:

$$\mathfrak{E} = \sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{\mu^2}{\lambda^4}}\,\varphi\left\{\left(\frac{2}{3}\mu\lambda\right)^{2/3}\left(x - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)\right\}. \tag{39}$$

β) $x > C_0^2/\mu^2$.

Die soeben für $\mathfrak{E}$ erhaltene Darstellung gilt infolge der oben unter b) definierten Funktion $\varphi$ für positive Argumente in diesem Gebiet ebenso, wie man sofort einsieht. Mit Hilfe dieser Funktion gelingt es also, $\mathfrak{E}$ im ganzen Bereich durch eine einzige Funktion zu beschreiben.

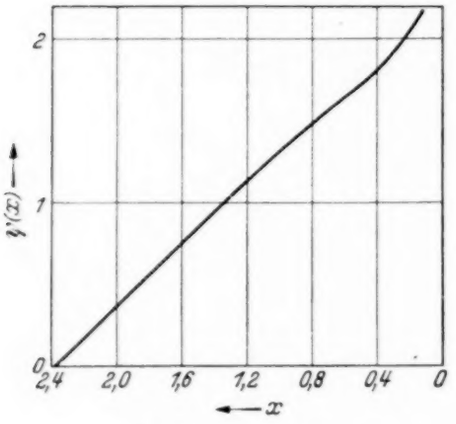



Fig. 7. Die Funktion $\psi(x) = J_{1/3}(x) + J_{-1/3}(x)$.

Jeder Fall geht aus unserer „Stammfunktion" durch Streckung der Abszisse mit dem Faktor $(^2/_3\,\mu\lambda)^{2/3}$, Verlegung des Nullpunktes an den Punkt $C_0^2/\mu^2$ und Erhöhung mit dem Faktor $\sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{\mu^2}{\lambda^4}}$ hervor.

Die Bedingung für die Anwendung der Gleichung (39) ist nur die, daß an der Stelle $x = d$ das Argument der Funktion $\varphi$ so groß ist, daß mit den asympt. Beziehungen gerechnet werden kann.

Die Spannung $U$ stellt sich aus (35) mit Hilfe der Funktion $\psi$ dar:

$$U = \frac{2}{3}\frac{\mu}{\lambda}\left(d - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2} + \frac{1}{\lambda^2}\ln\psi\left(\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2}\right) + \frac{1}{4\lambda^2}\ln\frac{C_0^4}{\mu^4}\left(d - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right). \tag{40}$$

[Aus Fig. 5 erkennt man, daß $\Phi^*(ix)$ schon bei Argumenten von der Größe 3 praktisch auf den Wert 1 reduziert hat, so daß sich $\varphi(x)$ hier praktisch schon wie $\sqrt{x}$ verhält.]

Es wird unsere Aufgabe sein, aus den Grenzbedingungen den Wert der Konstanten $C_0^2$ zu bestimmen. Wir können sodann mit Hilfe von (39) die Feldverteilung zeichnen. Die Grenzbedingungen I (12) lauteten:

$$x = 0 \qquad i - i_a = (nv)_0,$$
$$x = d \qquad i + i_k = (nv)_d.$$

Wie wir oben sagten, beeinflußt das Verhalten der Elektrode $K$ an der Stelle $x = d$ für die von uns später untersuchten Fälle das Verhalten von $\mathfrak{E}$ nur

in äußerster Nähe der Elektrode $x = d$; dieses Verhalten entnehmen wir durch Beachtung der Korrektionsfunktion (25), die nur in der Umgebung von $x = d$ von 1 praktisch abweichende Werte besitzt. Zur Bestimmung von $C_0^2$ benutzen wir also

$$x = 0 \qquad i - i_a = (nv)_0.$$

Aus der Differentialgleichung (1) folgt durch Multiplikation mit $\Delta$ für $x = 0$

$$n_0 = \Delta \lambda^2 \mathfrak{E}_0^2 + \Delta C_0^2. \tag{41}$$

Da $v_0 = l \mathfrak{E}_0$, folgt:

$$(nv)_0 = l\Delta \, (\lambda^2 \mathfrak{E}_0^3 + C_0^2 \mathfrak{E}_0)$$

und aus der Grenzbedingung:

$$i - i_a = l\Delta \, (\lambda^2 \mathfrak{E}_0^3 + C_0^2 \mathfrak{E}_0). \tag{42}$$

Außerdem besteht zwischen $\mathfrak{E}_0$ und $C_0^2$ noch die durch (39) gebotene Beziehung; aus diesen beiden transzendenten Gleichungen bestimmen sich die zueinander gehörigen Werte von $\mathfrak{E}_0$ und $C_0^2$ für jeden gewünschten Fall $i$ bei gegebenem Sättigungsstrom $i_a$.

*§ 7. Sättigung.* Wir betrachten die bei Sättigung auftretenden Erscheinungen. Das Potentialminimum hat die linke Elektrode $A$ erreicht, der Strom $i = i_a = i_s$ (wir wollen, da die Verhältnisse an der Elektrode $K$ keinen Einfluß besitzen, den Sättigungsstrom kurzerhand mit $i_s$ bezeichnen).

Es gilt

$$\text{für } x = 0: \quad \mathfrak{E} = 0.$$

Aus (23) entnehmen wir, daß $\mathfrak{E} = 0$ an der Stelle $J_{-\frac{2}{3}} - J_{\frac{2}{3}} = 0$ auftritt. Die für uns hier in Frage kommende Lösung dieser Gleichung ist:

$$\xi_0 = 0{,}687.$$

[Der Nenner ist an dieser Stelle in (23) endlich.] Das Argument wird

$$\frac{2}{3} \frac{\lambda C_0^3}{\mu^2} = 0{,}687,$$

woraus

$$C_0 = 1{,}01 \sqrt[3]{\frac{\mu^2}{\lambda}}$$

oder mit $\mu^2 = i_s / D\Delta$

$$C_0 = 1{,}01 \sqrt[3]{\frac{i_s}{D\Delta\lambda}}. \tag{43}$$

Die Grenzdichte wird mit (41)

$$n_0 = 1{,}02 \sqrt[3]{\frac{\Delta i_s^2}{D^2 \lambda^2}}. \tag{44}$$

Vergleichen wir diesen Wert mit dem im stromlosen Falle ($i = 0$) für symm. Anordnung in II (27) gefundenen und bilden:

$$\frac{(n_0)_{i=i_s}}{n_{0_{i=0}}},$$

so folgt:

$$(n_0)_{i=i_s} = 1{,}62\,(n_0)_{i=0}. \tag{45}$$

Die Dichte nimmt also beim Durchlaufen des Stromwertes von $i = 0$ auf Sättigung an der Grenzfläche zunächst etwas zu. Dies wird dadurch erklärlich, daß an der Elektrode eine gegen die Sättigung zu abnehmende Gegenfeldstärke herrscht. Über die Sättigung hinaus wird die Feldstärke positiv und die Dichte nimmt dann wieder ab. (vgl. § 8). Das Ergebnis (45) ist unabhängig von der speziellen Art des Mediums.

Es folgt der allgemeine Verlauf von $\mathfrak{E}$ nach (39) und (43) zu:

$$\mathfrak{E} = \sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{\mu^2}{\lambda^4}}\,\varphi\left[\left(\frac{2}{3}\mu\lambda\right)^{2/3}\left(x - 1{,}02\sqrt[3]{\frac{1}{\mu^2\lambda^2}}\right)\right]. \tag{46}$$

Es war $\frac{2}{3}\frac{\lambda C_0^3}{\mu^2} = 0{,}687$, womit die Sättigungsspannung $U_s$ nach (40) folgt [$\psi(0{,}687) = 1{,}59$, vgl. Fig. 7]:

$$U_s = \frac{2}{3}\frac{\mu}{\lambda}\left(d - 1{,}02\sqrt[3]{\frac{1}{\mu^2\lambda^2}}\right)^{3/2} + \frac{1}{4\lambda^2}\ln\frac{1{,}04}{\mu\lambda^{4/3}}\left(d - 1{,}02\sqrt[3]{\frac{1}{\mu^2\lambda^2}}\right) + \frac{0{,}4637}{\lambda^2}. \tag{47}$$

*§ 8. Übersättigung.* Steigern wir die Spannung über die Sättigungsspannung $U_s$ hinaus, bleibt der äußere Strom konstant ($i = i_s$). Wir bezeichnen dieses Gebiet mit „Übersättigung".

Unterhalb der Sättigung haben wir gezeigt, daß unsere Konstante $C_0$ reell, d. h. $C_0^2 > 0$ war. Dieser Schluß folgte aus der Tatsache, daß für positive $x$ eine Stelle $\mathfrak{E} = 0$ mit pos. Ladungsdichte existierte. Im Gebiet der Übersättigung ist jedoch $\mathfrak{E}$ überall positiv, wir können eine solche Aussage über $C_0^2$ nicht mehr machen. Es zeigt sich, daß $C_0^2$ für immer höhere Spannungen durch 0 geht, und dann sein Vorzeichen umkehrt.

Nach (39) ist die Feldstärke an der Elektrode $A$ ($x = 0$):

$$\mathfrak{E}_0 = \sqrt[3]{\frac{3\mu^2}{2\lambda^4}}\,\varphi\left(-\left(\frac{2}{3}\mu\lambda\right)^{2/3}\frac{C_0^2}{\mu^2}\right). \tag{48}$$

Das Gebiet der Übersättigung ist gekennzeichnet durch $\mathfrak{E}_0 > 0$. Betrachten wir Fig. 6, so sehen wir, daß positive Werte von $\varphi$ für $\varphi > -0{,}78$ angenommen werden. Schreiben wir also für $x = 0$ immer größere Werte

von $\mathfrak{E}_0$ vor, so muß dementsprechend auch das Argument von $-0{,}78$ (bei Sättigung) aus anwachsen. Es geht durch 0, um dann mit steigendem $\mathfrak{E}_0$ positiv zu werden. Da $\mu$ oberhalb der Sättigung konstant $= i_s/D\Delta$ bleibt, folgt aus (48), daß oberhalb der Sättigung $C_0^2$ zunächst abnimmt und dann durch 0 gehend das Vorzeichen tauscht. Für sehr hohe Spannungen (und damit $\mathfrak{E}_0 \gg 1$) wird auch $C_0^2$ große Werte annehmen. In diesem Fall befinden wir uns ganz im Bereich komplexer Argumente für $\mathfrak{E}$, da das Argument jetzt $x + |C_0^2|/\mu^2$ lauten wird. Wenn $\mathfrak{E}_0$ schon genügend hoch ist, so tritt hier die asympt. Lösung für $x = 0$ in Gültigkeit und der Verlauf für $\mathfrak{E}$ ist praktisch bestimmt durch:

$$\mathfrak{E} = \frac{\mu}{\lambda}\sqrt{x + \frac{C_0^2}{\mu^2}}.$$

Mit anderen Worten besagt diese Beziehung, daß bei so hohen Spannungen die Diffusion *keine* Rolle mehr spielt. Betrachten wir das Problem *ohne* Diffusion, so lautet die Ausgangsgleichung einfach $i = nv$ und mit $v = l\mathfrak{E}$ und $n = \Delta\,\frac{d\mathfrak{E}}{dx}$:

$$i = l\Delta\,\mathfrak{E}\,\frac{d\mathfrak{E}}{dx},$$

deren Integration liefert:

$$\mathfrak{E} = \sqrt{\frac{2i}{l\Delta}}\,\sqrt{x + \frac{l\Delta}{2i}\,\mathfrak{E}_0^2}. \tag{49}$$

Dies ist in vollkommener Übereinstimmung mit (2), da

$$\frac{\mu}{\lambda} = \sqrt{\frac{2i}{l\Delta}}$$

ist. Die Bedeutung von $C_0^2$ folgt durch Vergleich zu:

$$C_0^2 = \frac{l}{2D}\,\mathfrak{E}_0^2 = \lambda^2\,\mathfrak{E}_0^2, \tag{50}$$

d. h. $C_0^2$ wird proportional $\mathfrak{E}_0^2$.

Für sehr hohe Spannungen bzw. Felder schreiben wir unter Verwendung der Entwicklungen für $x/C_0^2 \ll 1$:

$$\mathfrak{E} = \frac{C_0}{\lambda}\left(1 + \frac{\mu^2}{C_0^2}\,\frac{x}{2}\right), \tag{51}$$

weiter folgt:

$$n = \frac{\mu^2\Delta}{2\lambda C_0}\left(1 - \frac{\mu^2}{C_0^2}\,\frac{x}{2}\right) \tag{52}$$

und

$$U = \frac{C_0}{\lambda}\,d = d\,\mathfrak{E}_0. \tag{53}$$

Für $C_0 \to \infty$ wird

$$nv = nl\mathfrak{E} = \frac{C_0 \cdot \mu^2\,\Delta\,\lambda}{\lambda \cdot 2\lambda C_0} = i_s.$$

Bei sehr hohen Feldern strebt Feld und Ladungsdichte der homogenen Verteilung zu. $\mathfrak{E}$ geht gegen $\infty$, $n$ gegen 0, so, daß das Produkt $nv$ gleich dem Sättigungsstrom wird, der Diffusionsstrom geht gegen 0.

Ändert $C_0^2$ das Vorzeichen, das es unterhalb der Sättigung besaß, so haben wir den Wert für $U$ aus Gleichung (35) abzuändern, da jetzt bereits schon für $x = 0$ ein imaginäres Argument erreicht wird. Es folgt in Anlehnung an die Rechnung des § 5:

$$U = \frac{2}{3}\,\frac{\mu}{\lambda}\left(\left(d + \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2} - \frac{C_0^3}{\mu^3}\right) + \frac{1}{4\lambda^2}\,\ln\left(1 + \frac{\mu^2}{C_0^2}\,d\right), \tag{54}$$

die übrigen Glieder fallen als Konstanten weg. Man erkennt die Übereinstimmung für $C_0^2 \gg 1$ mit der Entwicklung der Gleichung (53).

Wir betrachten noch den Grenzfall $C_0^2 = 0$. Unter Benutzung der Entwicklung der B. F. im Nullpunkt für die beiden letzten Terme in (35) ergibt sich

$$U = \frac{2}{3}\,\frac{\mu}{\lambda}\,d^{3/2} + \frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{1}{4}\ln d + \frac{1}{3}\ln\frac{3}{\mu\lambda\,[(-1/3)!]^3}\right). \tag{55}$$

*§ 9. Quantitative Verhältnisse.* Wir gehen dazu über, die zahlenmäßigen Verhältnisse zu betrachten. Wir werden Gelegenheit nehmen, an geeigneter Stelle, vom speziellen Beispiel ausgehend, allgemeine Betrachtungen anzuknüpfen.

*Dielektrische Flüssigkeiten.* Betrachten wir zunächst als Medium eine dielektrische Flüssigkeit, die Daten wählen wir Hexan entsprechend. Es wurden hier Sättigungsstromdichten der Größenordnung $10^{-16}$ Amp./cm$^2$ erhalten. Wir bestimmen nun die Sättigungsspannung $U_s$ für diesen Fall. Die Zahlenwerte für Hexan hatten wir bereits in II, § 4, angegeben. Wir betrachten wieder einen Plattenabstand $d = 1$ cm. Es folgt nach (46) zahlenmäßig:

$$\mathfrak{E} = 0{,}535\; q\,\{7{,}05\,(x - 0{,}1105)\}.$$

Wir überzeugen uns, daß für $x = d = 1$ das Argument

$$7{,}05 \cdot (1 - 0{,}1105) = 6{,}27$$

beträgt, d. h. wir die Berechtigung haben, die asympt. Entwicklung hier zu benutzen (27).

Es wird gemäß (47) die zur Sättigung notwendige Spannung

$$U_s = 0{,}788 \text{ Volt}.$$

Es sind also nur sehr geringe Sättigungsspannungen bei so kleinen Sättigungsströmen nötig.

Vergleichen wir diesen Wert mit der Sättigungsspannung, die man bei gleichen Verhältnissen ($i_s = 10^{-16}$, $d = 1$ cm) in Abwesenheit des Mediums im reinen Vakuum erhielte, gemäß der „Langmuirschen" Gleichung

$$i_s = \frac{4}{9}\sqrt{\frac{2e}{m}}\frac{\Delta}{d^2}U_s^{3/2} = 2{,}35 \cdot 10^{-6}\, U_s^{3/2},$$

welche in Fig. 8 dargestellt ist, so finden wir hier $U_s = 10^{-7}$ Volt. Durch die Anwesenheit der Flüssigkeit wird die Sättigungsspannung auf das $10^7$fache erhöht.

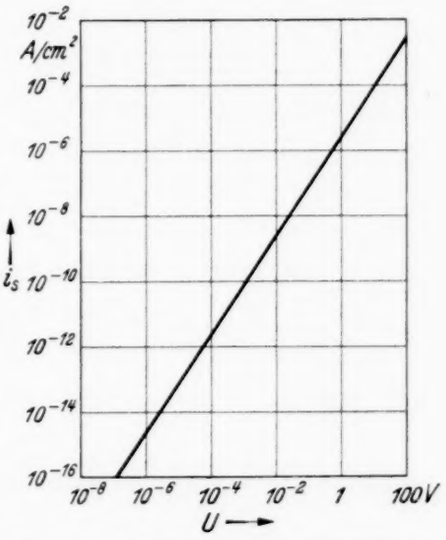



Fig. 8. Beziehung zwischen Sättigungsspannung und -stromdichte gemäß der „Langmuirschen" Gleichung:

$$i_s = \frac{4}{9}\sqrt{\frac{2e}{m}}\frac{\Delta}{d^2}U_s^{3/2}$$

für einen Elektrodenabstand $d = 1$ cm.

Die in reinen dielektrischen Flüssigkeiten zur Erzielung einer Sättigung notwendigen Spannungen liegen im allgemeinen um Größenordnungen höher[1]). Wir schließen daraus, daß ein Oberflächeneffekt an der Grenzfläche Metall–Flüssigkeit jedenfalls in einer solchen Form, wie sie unserer Problemstellung, d. h. einem einfachen Austritt von El. Tr. aus den Elektroden ohne chemische Nebenerscheinung (vgl. I, § 1) entspricht, nicht zur Erklärung der dortigen Verhältnisse dienen kann oder zum mindesten von Vorgängen anderer Art überdeckt wird.

*Gase.* Wir rechnen im folgenden ein zahlenmäßiges Beispiel durch und suchen daraus ein allgemeines Bild der Verhältnisse zu gewinnen. Wir betrachten als Medium ein Gas von Atmosphärendruck. An den Elektroden werde etwa durch lichtelektrischen Effekt ein Sättigungsstrom von $i_s = 10^{-10}$ Amp./cm² ausgelöst. Die charakteristischen Konstanten für ein Gas sind:

$$D = 3 \cdot 10^{-2}; \quad \Delta = 0{,}885 \cdot 10^{-13} \ (\varepsilon = 1).$$

Die Beweglichkeit folgt zu $l = 1{,}19$.

Im Falle des äußeren Stromes $i = 0$ besteht ein wesentlicher Unterschied, ob beide Elektroden $i_s$ abgeben oder eine Elektrode etwa neutral ist. Im letzteren Fall wird für $i = 0$ $U = \infty$ entsprechend den Überlegungen des Kapitel I, im ersteren $U = 0$. Es wird sich zeigen, daß schon bei sehr kleinen äußeren Strömen $i$ der Einfluß der Elektrode $K$ ein verschwindend geringer wird, nur in einer kleinen Nachbarschaft der Elektrode $K$ ergibt sich

[1]) A. Nikuradse, Phys. ZS. **33**, 553, 1932.

ein nennenswerter Einfluß. Wir berechnen deshalb für $i = 0$ den symmetrischen Fall, für $i > 0$ werden die Verhältnisse nur korrekturmäßig beeinflußt, wenn wir statt einer beide Elektroden als emittierend betrachten.

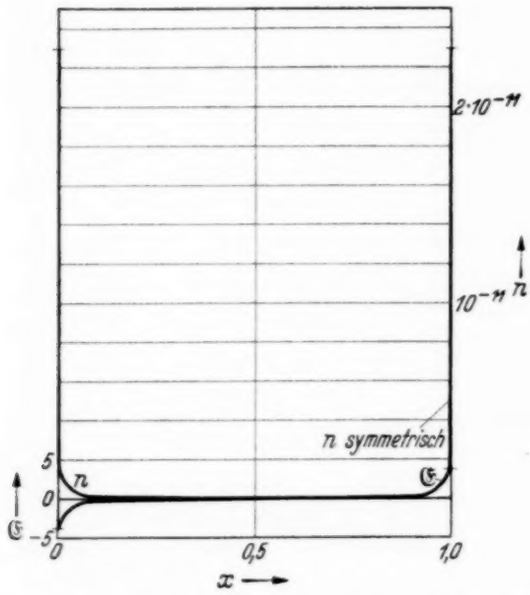



Fig. 9. Verteilung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ in Volt/cm und der Ladungsdichte $n$ in Coul./cm³ in einem Gas von Atmosphärendruck. Emissionsstromdichte $i_s = 10^{-10}$ Amp./cm², äußerer Strom $i = 0$, Spannung $U = 0$, symmetrischer Fall, Elektrodenabstand $d = 1$ cm.

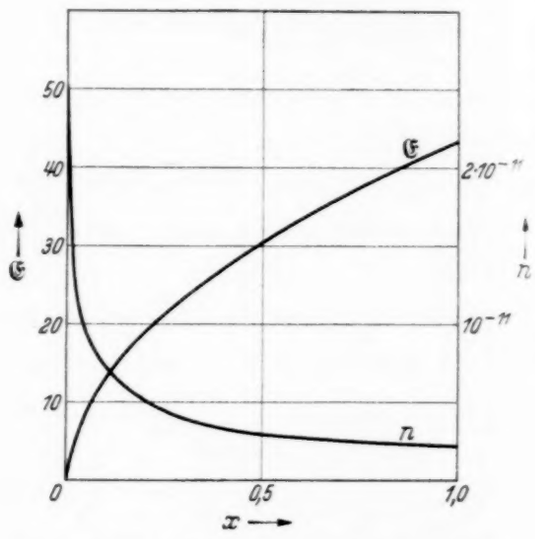



Fig. 10. Feld- und Ladungsverteilung bei Sättigung. $i = i_s = 10^{-10}$ Amp./cm², $i/i_s = 1$; $Us = 28{,}5$ Volt, $d = 1$ cm.

1. $i = 0$. Es wird mittels II (25) $\varepsilon = 0{,}0437$, wir betrachten die Bedingung $\varepsilon \ll 1$ als erfüllt. Es folgt:

$$C_0 = 0{,}685, \qquad \text{II (20)}$$

$$n_0 = 2{,}31 \cdot 10^{-11}\ \text{Coul./cm}^3, \quad n_{d/2} = 4{,}4 \cdot 10^{-14}\ \text{Coul./cm}^3, \qquad \text{II (28)}$$

weiter

$$\mathfrak{E} = 0{,}154\ \text{tg}\ 3{,}054\ (x - 0{,}5), \qquad \text{II (10)}$$

$$n = 4{,}4 \cdot 10^{-14} + 1{,}75 \cdot 10^{-12}\ \mathfrak{E}^2. \qquad \text{II (11), III (41)}$$

Der Verlauf von $\mathfrak{E}$ und $n$ ist in Fig. 9 dargestellt. Das Minimumpotential wird $\varphi_{\min} = 0{,}157$ Volt, II (31a). Die Gesamtladung $Q = 6{,}4 \cdot 10^{-13}$ Coul., die Zeitkonstante $\tau = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$ sec.

2. $i = i_s$. *Sättigung.* Es folgt

$$C_0 = 20{,}6, \qquad \text{III (43)}$$

$$n_0 = 3{,}75 \cdot 10^{-11}. \qquad \text{III (44)}$$

Aus III (46)

$$\mathfrak{E} = 5{,}24\ \varphi\,(69{,}1\ (x - 0{,}01128)).$$

Für $x = d = 1$ fällt das Argument von $\varphi$ weit in den asymptotischen Bereich.

Die Sättigungsspannung $U_s$ folgt aus III (47) zu

$$U_s = 28{,}47 \text{ Volt}.$$

Wir bestimmen für $x = d$ aus der Differentialgleichung III (1):

$$(nv)_d = l\Delta\lambda^2 \mathfrak{E}_d^3 + l\Delta\,(C_0^2 - \mu^2 d)\,\mathfrak{E} d.$$

Aus unseren Grenzbedingungen I (12) folgt für eine aktive Elektrode $K$ $(i_s = 10^{-10})$ $(nv)_d = 2\,i_s = 2 \cdot 10^{-10}$, für eine neutrale $(i_{sk} = 0)$ $(nv)_d = i_s$. Wir erhalten

$$\left.\begin{matrix} 2 \cdot 10^{-10} \\ 1 \cdot 10^{-10} \end{matrix}\right\} = 2{,}1 \cdot 10^{-12}\,\mathfrak{E}_d^3 + (424 \cdot 1{,}06 \cdot 10^{-13} - 3{,}76 \cdot 10^4 \cdot 1{,}06 \cdot 10^{-13})\,\mathfrak{E}_d;$$

die Lösung dieser kubischen Gleichung ist $\mathfrak{E}_d = 43{,}3$ Volt/cm. Die Verschiedenheit des Terms auf der linken Seite besitzt einen unwesentlichen Einfluß.

Aus der asymptotischen Formel III (17) bestimmen wir die Feldstärke an der Elektrode $K$ zu $\mathfrak{E}_d = 43{,}3$ Volt/cm wie oben.

Das Verhalten der Elektrode $K$ spielt eine vernachlässigbare Rolle; für $x = d$ ist außerdem das asymptotische Verhalten erreicht. Die Dichte $n_0$ wird $3{,}575 \cdot 10^{-11}$ Coul./cm$^3$. Der Verlauf von $\mathfrak{E}$ und $n$ ist in Fig. 10 dargestellt. Es ergeben sich noch die Ladung $Q = 3{,}83 \cdot 10^{-12}$ Coul. und die Zeitkonstante $\tau = 3{,}83 \cdot 10^{-2}$ sec.

3. $i = 10^{-12} = i_s/100$. Wir bestimmen $\mathfrak{E}_0$ und $C_0$ durch Lösung der Gleichung III (39) und (42):

$$i - i_s = l\Delta\,(\lambda^2 \mathfrak{E}_0^3 + C_0^2 \mathfrak{E}_0),$$

$$\mathfrak{E}_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{2}\frac{\mu^2}{\lambda^4}}\,\varphi\left(-\left(\frac{2}{3}\mu\lambda\right)^{2/3}\frac{C_0^2}{\mu^2}\right).$$

Die Lösung der beiden transzendenten Gleichungen geschieht mit Hilfe der Darstellung der Funktion $\varphi$ in Fig. 6 durch ein gemischt graphisch und rechnerisches Verfahren. Es gelingt, $\mathfrak{E}_0$ genau zu bestimmen, da die Gleichungen sich empfindlich gegen eine Änderung von $\mathfrak{E}_0$ verhalten. Es folgt zahlenmäßig:

$$-\mathfrak{E}_0 = 3{,}43 \text{ Volt/cm} \quad \text{und} \quad C_0^2 = 40{,}1.$$

Damit sind wir in der Lage, sämtliche interessierenden Größen zu bestimmen. Es folgt die Spannung zu $U = 2{,}34$ Volt, $\mathfrak{E}$ zu

$$\mathfrak{E} = 1{,}128\,\varphi\,(14{,}89\,(x - 0{,}1067)).$$

Wie man sieht, ist bereits bei $^1/_{100}$ des Sättigungsstromes für $x = 1$ das asymptotische Gebiet erreicht. Die Stelle des Potentialminimums wird

$$\mathfrak{E}_0 = 0 = \varphi\,(14{,}89\,(\xi - 0{,}1067)).$$

Die Nullstelle von $\varphi$ liegt bei $x = -0{,}781$. Es folgt hieraus $\xi = 0{,}0542$. Für $x = d$ folgt

a) $K$ neutral $\quad \mathfrak{E}_d = 4{,}12$ Volt/cm,

b) $i_{sk} = 10^{-10} \quad \mathfrak{E}_d = 5{,}13$ Volt/cm.

Aus der asymptotischen Lösung folgt $\mathfrak{E}_d = 4{,}12$ Volt.

Im Fall einer neutralen Elektrode $K$ ist eine Korrektur für $x = d$ nicht nötig. Ist sie jedoch aktiv, werden wir eine Korrektur entsprechend III (26) anbringen: Wir bestimmen $k$ aus der Gleichung

$$\frac{1+k}{1-k} = \frac{5{,}13}{4{,}12} \quad \text{zu} \quad k = 0{,}1096$$

oder

$$\varepsilon e^{4/3\, a\lambda \left(d - \frac{C_0^2}{\mu^2}\right)^{3/2}} = \varepsilon \cdot e^{97} = 0{,}1096; \quad \underline{\varepsilon = 8{,}1 \cdot 10^{-44}}.$$

Der Wert von $\varepsilon$, d. h. die Abweichung von $|b/a| = 1$, ist also bei $i_s/100$ und symmetrischer Anordnung bereits außerordentlich klein. Physikalisch bedeutet dies, daß die Emission der Elektrode auf den gesamten Lösungsverlauf einen minimalen Einfluß ausübt. Nur in unmittelbarer Nähe der Elektrode $K$ bewirkt die „Korrektionsfunktion", daß der Wert von $\mathfrak{E}_d$ von 4,12 auf 5,13 gehoben wird. Wir bestimmen den Abstand, bei welchem die Funktion bis auf 1 % den Wert 1 erreicht hat:

$$\frac{1+k}{1-k} = 1{,}01 \quad \text{ergibt} \quad k = 4{,}76 \cdot 10^{-3}$$

und

$$\varepsilon e^{\xi} = 4{,}76 \cdot 10^{-3}$$

mit $\xi = 94$. Damit folgt:

$$(x - 0{,}1067)^{3/2} = 0{,}874$$

oder

$$\underline{x = 0{,}981,}$$

d. h. in einem Abstand von etwa 0,2 mm von der Elektrode $K$ beträgt die Änderung durch die Emission gegenüber dem Zustand bei neutraler Elektrode nur noch 1 %.

Die Korrektion der Spannung $U$ folgt nach (36) zu

$$\Delta U = 0{,}0055 \text{ Volt}.$$

Wie zu erwarten, fällt die Spannungskorrektion ebenfalls sehr klein aus.

Die Grenzdichte folgt zu $n_0 = 2{,}42 \cdot 10^{-11}$ Coul./cm$^3$, den Verlauf von $\mathfrak{E}$ bestimmen wir mittels der Kurve $\varphi(x)$, Fig. 6, aus der obigen Gleichung für $\mathfrak{E}$.

Für größere $x$-Werte, wo das Argument so groß ist, daß $\varphi(x)$ praktisch sich wie $\sqrt{x}$ verhält, benutzen wir zur Berechnung die asymptotischen Beziehungen (17), woraus wir auch $n = \Delta \frac{\mathrm{d}\mathfrak{E}}{\mathrm{d}x}$ ableiten.

Für kleinere Werte bestimmen wir $n$ mittels der Differentialgleichung (1) zu

$$n_x = \Delta l \mathfrak{E}^2 + \Delta C_0^2 - \Delta \mu^2 x.$$

In Fig. 11 sind die Kurven $\mathfrak{E}$ und $n$ dargestellt.

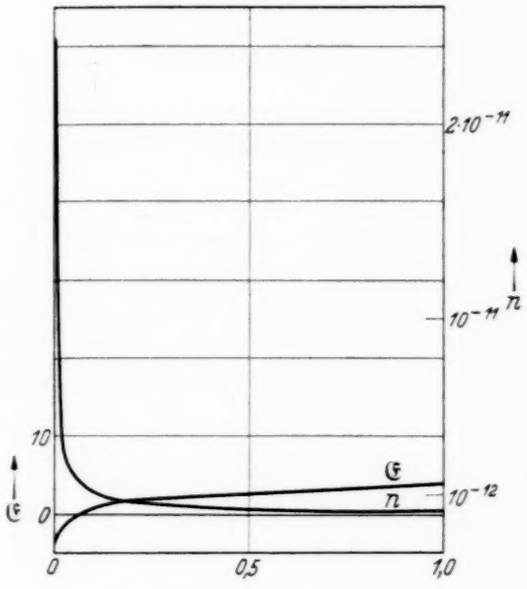



Fig. 11. Feld- und Ladungsverteilung: $i = 10^{-12}$ Amp./cm², $i/i_s = 1/100$; $U = 2{,}34$ Volt, $d = 1$ cm.

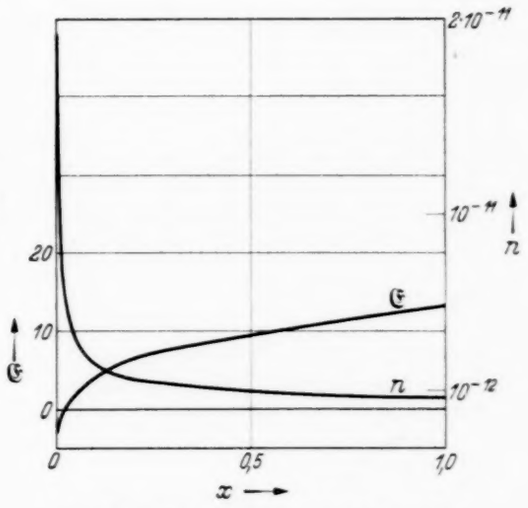



Fig. 12. Feld- und Ladungsverteilung: $i = 10^{-11}$ Amp./cm², $i/i_s = 1/10$; $U = 8{,}53$ Volt, $d = 1$ cm.

Auf die gleiche Weise wurden die Verhältnisse für $i = i_s/10$ und $i = i_s/2$ bestimmt (Fig. 12 und 13). Im Gebiet der Übersättigung wurden die Verhältnisse für $C_0 = 0$ und $C_0 = \mu$ gerechnet.

In der folgenden Tabelle stellen wir alle berechneten Größen systematisch dar, um dann zu einer allgemeinen Besprechung der Verhältnisse überzugehen. Es bedeuten:

$C_0$ Integrationskonstante.
$n_0$ Grenzdichte für $x = 0$ in Coul./cm³.
$\mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{E}_d$ Grenzfeldstärke für $x = 0$ und $x = d$ in Volt/cm.
$U$ Spannung in Volt.
$\xi$ Ort des Minimumpotentials ($\mathfrak{E}_\xi = 0$) in cm.
$Q$ Gesamtladung in Coul.

| $i$ | $\frac{i}{i_s}$ | $C_0$ | $\frac{C_0^2}{\mu^2}$ | $\mathfrak{E}_0$ | $\mathfrak{E}_d$ | $n_0 \cdot 10^{11}$ | $U$ | $\xi$ | $Q \cdot 10^{12}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0,69 | $\infty$ | — 3,62 | 3,62 | 2,30 | 0 | 0,5 | 0,64 |
| $10^{-12}$ | $^1/_{100}$ | 6,33 | 0,1067 | — 3,43 | 4,12 | 2,42 | 2,34 | 0,054 | 0,67 |
| $10^{-11}$ | $^1/_{10}$ | 12,5 | 0,0414 | — 2,77 | 13,5 | 2,72 | 8,53 | 0,017 | 1,44 |
| $5 \cdot 10^{-11}$ | $^1/_2$ | 18,5 | 0,0182 | — 1,27 | 30,5 | 3,31 | 19,8 | 0,004 | 2,80 |
| $10^{-10}$ | 1 | 20,6 | 0,0113 | 0 | 43,3 | 3,58 | 28,5 | 0 | 3,83 |
| $10^{-10}$ | 1 | 0 | 0 | + 4,32 | 43,5 | 3,27 | 28,9 | — | 3,47 |
| $10^{-10}$ | 1 | $193{,}9i$ | — 1 | + 43,7 | 61,6 | 0,136 | 54,0 | — | 1,59 |

In Fig. 14 und 15 sind nach dieser Tabelle die $U - i$ Charakteristik und die Kurven $n_0$, $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{E}_d$ bis zur Sättigung aufgezeichnet.

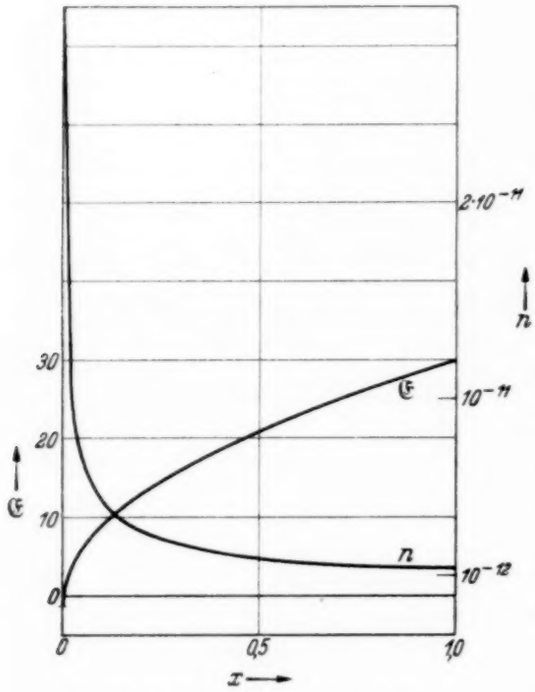



Fig. 13. Feld- und Ladungsverteilung: $i = 5 \cdot 10^{-11}$ Amp./cm², $i/i_s = {}^1/_2$; $U = 19{,}8$ Volt, $d = 1$ cm.

Auf Grund dieses Beispiels können wir uns einen Überblick über die allgemeinen Verhältnisse verschaffen.

Die im besonderen Falle $i = 0$ auftretenden Erscheinungen haben wir bereits in Kap. II untersucht.

Dielektrische Flüssigkeiten und Gase unterscheiden sich in ihren Werten der Beweglichkeit bzw. der Diffusionskoeffizienten. Dieselben sind bei Gasen beide größenordnungsmäßig 2000mal so groß wie in dielektrischen Flüssigkeiten.

Bemerkenswert war das Auftreten relativ hoher Grenzfeldstärken und Dichten in kleinen Abständen von den Elektroden. Bei dielektrischen Flüssigkeiten sind die Grenzwerte $\mathfrak{E}_0$ und $n_0$ um das 10- bzw. 100fache größer, dementsprechend auch ihr Abfall steiler.

Steigern wir die Spannung, so erkennen wir aus unserer Tabelle folgendes:

Das Potentialminimum $\xi$, das sich im symmetrischen Fall in der Mitte zwischen den Elektroden befand, strebt schon bei relativ kleinen Strömen zunächst schnell, mit zunehmender Annäherung an die Sättigung wieder langsamer der Elektrode zu, um sie bei Sättigung zu erreichen. Es besagt dies gleichzeitig, daß schon bei kleinen Strömen ($i_s/100$) eine starke Störung der Symmetrie auftritt. Die Grenzfeldstärke $\mathfrak{E}_0$ nimmt gleichmäßig gegen

den Wert 0 bei Sättigung ab, $\mathfrak{E}_d$ in ähnlicher Weise zu. Die Grenzdichte $n_0$ nimmt langsam zu, ebenso die Gesamtladung. Vergleichen wir die Sättigungsspannung $U_s$ bei Gasen mit den Werten, die man im Hochvakuum benötigt, so folgt ein Verhältnis 28500 : 1 bei $i_s = 10^{-10}$ Amp./cm² (Fig. 8). Oberhalb der Sättigung beginnen bei wachsendem positiven $\mathfrak{E}_0$ die Größen $n_0$ und $Q$ wieder abzunehmen, entsprechend den in § 8 geschilderten Verhältnissen.

Der Einfluß der Aktivität der Elektrode $K$, auf welche die El. Tr. zuströmen, ist schon bei kleinen Strömen $i$ von unmaßgeblichem Einfluß.

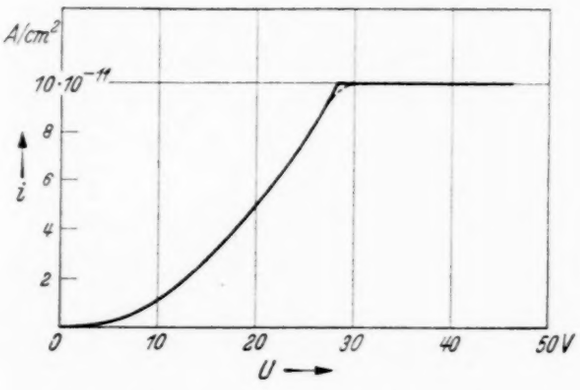



Fig. 14. Strom-Spannungscharakteristik in einem Gas, Sättigungsstromdichte $i_s = 10^{-10}$ Amp./cm², $d = 1$ cm.

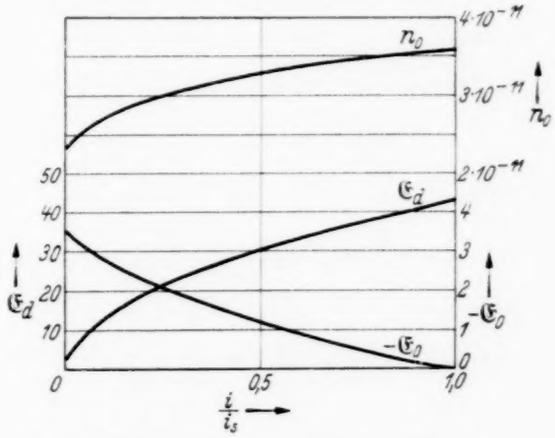



Fig. 15. Abhängigkeit der Grenzdichte $n_0$ sowie der Grenzfeldstärken $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{E}_d$ von dem Verhältnis $i/i_s$ ($i_s = 10^{-10}$ Amp. pro cm², $d = 1$ cm).

Bei unserem Beispiel ist schon bei $i = i_s/100$ die Korrektur, die die Emission dieser Elektrode bedingt, außerordentlich klein, um sich mit steigendem Strom naturgemäß noch weiter zu vermindern. Physikalisch ist dies so verständlich, daß schon kleine Gegenfelder an dieser Elektrode die emittierten Träger bremsen, so daß sich dieselben nur in einer der Elektrode unmittelbar anliegenden Schicht bemerkbar machen.

Die Stromspannungskurve Fig. 15 weist, wie man erwartet, das typische Bild einer Raumladecharakteristik auf. Vergleichen wir dieses Ergebnis mit den Resultaten von Arbeiten, die sich mit der Stromleitung in Gasen bei höheren Drucken beschäftigen, wobei die Stromionen infolge lichtelektrischer oder thermischer Emission den Elektroden entstammen. Die gemessenen Stromspannungscharakteristiken (Str. Sp. Char.) lassen sich hier in zwei Klassen teilen (Fig. 16). Klasse I zeigt ein Raumladeverhalten, der Anstieg des Stromes bleibt hinter dem Anstieg der Spannung zurück.

Bei Klasse II steigt der Strom schon bei kleinen Spannungen schnell an, um sich dann langsam der Sättigung zu nähern. Beide Klassen sind in den

vorliegenden Messungen deutlich vertreten. Setzt man in Analogie zu den von uns untersuchten Grenzbedingungen voraus, daß die Emissionsströme aus den Elektroden durch die äußeren Bedingungen (Bestrahlung, Elektrodenmetall, Temperatur usw.) allein fest vorgegeben sind, unbeeinflußbar durch Felder oder Ladungen an der Grenzfläche Elektrode—Medium, so erwartet man in Übereinstimmung mit den Vorgängen bei Glühelektroden im Vakuum aus physikalischen Gründen ein Raumladeverhalten. Es zeigt sich aber bei lichtelektrischen Strömen bereits im Vakuum in bestimmten Fällen ein Verhalten entsprechend der Klasse II[1]).

Die Folgerung, die wir im Anschluß an unsere Untersuchungen daraus ziehen, ist die, daß unsere Grenzbedingungen eines konstanten, unbeeinflußbaren Emissionsstromes physikalisch nicht stets realisiert sein werden, da

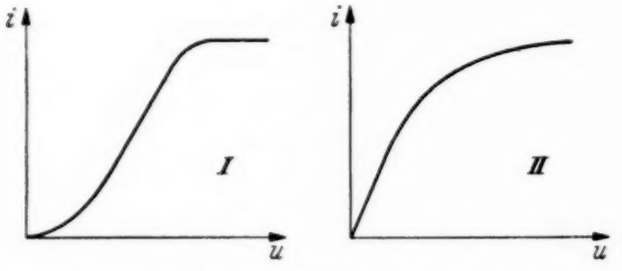



Fig. 16.

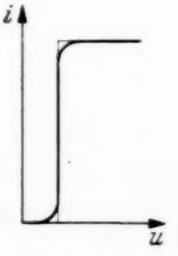



Fig. 17.

andernfalls nicht einzusehen ist, warum im Vakuum bereits zwischen lichtelektrischer und thermischer Emission ein Unterschied in der Art der Str. Sp. Char. auftritt.

Ergeben sich meßtechnisch also Str. Sp. Char. der Raumladungsklasse, so werden wir auf einen praktisch unbeeinflußten Emissionsstrom schließen können, bei Charakteristiken der Klasse II ist ein Feld oder Ladungseinfluß auf den Emissionsstrom zu vermuten, so weit eine Anwendung unserer idealisierten physikalischen Voraussetzungen auf die in Frage stehende Untersuchung angebracht ist.

Wir bemerken noch, daß im Falle eines konstanten Emissionsstromes aus den Elektroden eine Behandlung des Problems unter Vernachlässigung der Diffusion den Tatsachen nicht gerecht werden kann. In einem solchen Fall bliebe zum Stromtransport allein die Konvektion übrig und man erhielte

---

[1]) Vgl. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen 1928, S. 35, 57, 124; L. Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus III, S. 136, 1923; Handb. d. Experimentalphys. XIII, 1, S. 91 und dortige Literaturangaben. Über thermische Emission siehe A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **14**, 443, 1904; über radioaktive Trägererzeugung vgl. Handb. d. Phys. XIV, S. 17f. (Springer).

eine sprunghafte Str. Sp. Char. entsprechend Fig. 17. (Der ideale Sprung wird durch die statistische Geschwindigkeitsverteilung und dergleichen Erscheinungen in Wirklichkeit etwas abgemildert werden.) Ein Verhalten ähnlicher Art erhält man im Vakuum, wo ja die Diffusion eine untergeordnete Rolle spielt. Entweder herrscht an der Elektrode ein Gegenfeld, d. h. es können praktisch keine Träger austreten, oder das Feld ist überall positiv, dann befindet man sich sogleich im Sättigungsgebiet, da alle austretenden Träger die andere Elektrode erreichen können.

Ist der Austritt der emittierten Träger durch Vorgänge an der Elektrode (Feld- oder Ladungseinflüsse) mitbestimmt, so wird der Einfluß der Diffusion, der sich bei unseren Untersuchungen ja wesentlich in den Grenzbedingungen ausdrückt, mehr zurücktreten; bei solchen Problemen kann von einer strengen Berücksichtigung der Diffusion unter Umständen abgesehen werden.

*Zusammenfassung.* Die stationäre unipolare Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten und Gasen unter strenger Berücksichtigung der Diffusion wird unter der Voraussetzung untersucht, daß die El. Tr. ausschließlich von den Elektroden geliefert werden. Der gelieferte Sättigungsstrom ist als zeitlich konstant und unabhängig von den Verhältnissen an den Elektroden vorausgesetzt. Die Stromleitung findet mittels Konvektion und Diffusion statt, letzterer kommt unter diesen Voraussetzungen eine wesentliche Bedeutung zu.

Die Rechnungen werden durchweg für positive Träger durchgeführt, die Lösung für negative Träger folgt mittels einfacher Umformung aus der Lösung für positive Träger.

Es lassen sich zunächst ohne Integration der Differentialgleichung qualitative Aussagen über die Form der Lösung machen; auf Grund derselben werden die Grenzbedingungen eingehend erörtert. Die Sättigung tritt bei endlicher Spannung bereits ein.

Bei äußerer Stromlosigkeit sind die Ausgangsgleichungen identisch mit denen, die man auf Grund statistischer Überlegungen für das Verhalten einer Raumladung zwischen emittierenden Elektroden erhält. Für diesen Fall lassen sich die Gleichungen in einfacher Form lösen, eine numerische Diskussion der Verhältnisse bei äußerer Stromlosigkeit wird durchgeführt.

Für sehr kleine Ströme läßt sich eine 1. Näherung in geschlossener Form darstellen, ein Ausdruck für die Anfangstangente der Stromspannungscharakteristik wird angegeben.

Der allgemeine Fall eines beliebigen äußeren Stromes wird gelöst. Für die physikalisch interessierenden Größen von Strömen und Abständen ergeben sich Vereinfachungen, die eine quantitative Untersuchung gestatten.

An zahlenmäßigen Beispielen werden die Verhältnisse quantitativ verfolgt. Die theoretischen Ergebnisse werden mit den experimentellen Resultaten von Arbeiten, die sich mit der Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten und Gasen bei höheren Drucken beschäftigen, verglichen. Es lassen sich hieraus Erkenntnisse über den Mechanismus der Elektrizitätslieferung aus den Elektroden gewinnen.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann danke ich auch an dieser Stelle für seine Anregungen und sein stetes Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat. Desgleichen danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Gewährung von Mitteln, welche die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

# Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope.

## Zweite Mitteilung.

## Das Hyperfeinstrukturtermschema des Platinisotops 195 und sein mechanisches Kernmoment.

Von **Barbara Jaeckel** in Berlin-Charlottenburg*).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. März 1936.)

Die Hyperfeinstrukturen von 46 Pt I-Linien werden photographiert und die Abstände ihrer Komponenten ausgemessen. Es gelang, die Komponenten des Pt 195 in ein einheitliches Termschema einzuordnen. Daraus ergaben sich die Aufspaltungen von 27 Termen des Pt 195 und die Lagen ihrer Schwerpunkte. Aus der Aufstellung des Termschemas hat sich die Annahme, daß das Pt 195 den Kernspin $I = 1/2$ habe, eindeutig bestätigt. Über das magnetische Moment des Pt 195-Kerns konnten keine Aussagen gemacht werden.

Durch Hyperfeinstrukturaufnahmen an einigen Pt I-Linien konnte neben der Existenz gerader Isotope *ein ungerades* Platinisotop, das Pt 195, nachgewiesen werden[1]). Das Auftreten von jeweils zwei, diesem Isotop zugehörigen Komponenten sprach für ein mechanisches Kernmoment mit dem Wert $I = 1/2$. In einer vorangehenden Mitteilung[2]) wurden aus der Lage der Komponenten sämtlicher Pt-Isotope Schlüsse über das Isotopenvorkommen, ihr Häufigkeitsverhältnis und die Schwerpunktslagen der Isotopenterme gezogen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch eine eingehende Analyse der Pt 195-Komponenten ein einheitliches Hyperfeinstrukturtermschema des ungeraden Platinisotops zu gewinnen und dadurch den Wert $I = 1/2$ sicherzustellen.

Die Analyse des Pt 195 wird durch einige Besonderheiten, die im Pt I-Spektrum auftreten, sehr erschwert. Bekanntlich beobachtet man bei einem Isotop mit dem Kernmoment $I = 1/2$ in den einzelnen Linien je nach den $J$-Werten des Überganges zwei, drei oder vier Komponenten, zwei von ihnen sind immer stark, die anderen schwach, und zwar um so schwächer, je größer die betreffenden $J$-Werte sind. Während z. B. beim Übergang $J = 1 \longleftrightarrow J = 1$ das Verhältnis der vier dabei auftretenden Komponenten 100 : 40 : 20 : 20 beträgt, verhalten sich die entsprechenden Komponenten beim Übergang von $J = 4 \longleftrightarrow J = 4$ wie 100 : 80 : 2,3 : 2,3.

*) Dissertation Technische Hochschule Berlin.

[1]) Barbara Fuchs u. Hans Kopfermann, Naturwissensch. **23**, 372, 1935. — [2]) Barbara Jaeckel u. Hans Kopfermann, ZS. f. Phys. **99**, 492, 1936, im folgenden mit „erste Mitteilung" bezeichnet.

Da man bei Hyperfeinstrukturaufnahmen schwache Komponenten, deren Intensität um mehr als zehnmal geringer ist als die der starken Komponenten, nur noch unter günstigen Bedingungen beobachten kann, so dürften z. B. bei dem zuletzt angegebenen Verhältnis selbst bei langen Belichtungszeiten nur die beiden starken Komponenten zu sehen sein.

Im Pt I-Spektrum sind die Linien, die zu den Übergängen mit kleinen $J$-Werten gehören, von sehr geringer Intensität, so daß nur in den seltensten Fällen die schwachen Komponenten erhalten werden konnten, obwohl diese relativ stark sind. Lange Belichtungszeiten führten im allgemeinen auch nicht zum Ziel, da bei dem großen Linienreichtum des Pt-Spektrums häufig schwache Nachbarlinien, die im Vorzerleger ungenügend oder gar nicht von der betreffenden Linie getrennt wurden, stärker hervortraten und das Erkennen der gesuchten schwachen Komponenten störten oder zuweilen sogar solche vortäuschten. Die Übergänge, die zu den hohen $J$-Werten gehören, sind im Pt I-Spektrum weitaus intensiver. Daß hier die schwachen Komponenten nicht zu finden waren, hat seinen Grund in den oben dargelegten Intensitätsverhältnissen der Komponenten untereinander. Es mußte also bis auf günstige Einzelfälle auf das Herausarbeiten der schwächsten Komponenten verzichtet werden, wodurch die Analyse wesentlich mühsamer wird, da die beiden starken Komponenten jeweils nur die Differenz der Aufspaltungen des oberen und unteren Terms des betreffenden Überganges geben, während man aus allen Komponenten zusammen diese Aufspaltungen einzeln hätte ablesen können.

Erschwerend bei der Aufstellung des Termschemas wirkte weiterhin die Tatsache, daß gerade die aufschlußreichsten Linien, nämlich fast alle zu den Grundzuständen führenden Übergänge und speziell die $J = 0 \longleftrightarrow J = 1$-Kombinationen im Ultravioletten liegen. In diesem Spektralgebiet ist bekanntlich das Auflösungsvermögen des Fabry-Perot geringer als im Sichtbaren, was die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt. Insbesondere verloren die verwendeten Verspiegelungen unterhalb 2500 Å, wo noch einige für die Analyse wichtige Pt I-Linien liegen, sehr schnell an Auflösungsvermögen. In diesem Gebiet konnten daher nur noch einige besonders einfache Strukturen mit der gewünschten Genauigkeit vermessen werden.

Die angedeuteten Schwierigkeiten zwangen dazu, die durch fehlende schwache Komponenten oder durch schlechteres Auflösungsvermögen verursachte Ungenauigkeit durch Untersuchung einer möglichst großen Anzahl von Linien zu beheben. So konnten schließlich dadurch, daß jeder Term auf mehrere Weisen kontrolliert wurde, die meisten analysierten Termaufspaltungen doch mit erheblicher Genauigkeit angegeben werden.

Um das gesuchte Termschema aufzustellen, wurden die Komponenten der geraden Isotope, deren Zuordnung auf Grund einer vorangegangenen Analyse bekannt war[1]), außer acht gelassen und nur diejenigen des Pt 195 betrachtet. Nur da, wo Überlagerungen stattfinden, mußten alle Komponenten benutzt werden.

Aus den dargelegten Gründen war es notwendig, eine möglichst intensive Lichtquelle zu finden, die auch die schwachen Pt I-Linien noch in genügender Stärke liefert. Es wurde eine Hohlkathode nach Paschen gewählt, die in einer Arbeit von J. Campbell[2]) ganz kurz erwähnt und unter anderen auch von Kopfermann und Rasmussen[3]) verwandt wurde. Die benutzte Hohlkathode bestand aus einer Glaskugel von 20 cm Durchmesser, in die mit Hilfe von Eisenhaltern (vgl. Fig. 1) die Anode und Kathode eingeführt wurden. Als Kathode diente ein 8 cm langer Kohlezylinder von 1 cm Durchmesser und 1 mm Wandstärke. In das Innere des Kohlezylinders wurde das zu untersuchende Material gebracht. Die Anode war ein Halbzylinder aus Eisen. Die Beobachtung geschah durch das Fenster $F$, das je nach dem Wellenlängengebiet, in dem gearbeitet wurde, aus Glas oder Quarz bestand. Es war auf einen Ansatz an die Kugel angekittet[4]). Vor dem Füllen der Hohlkathode mit dem zu untersuchenden Element wird sie wie folgt gereinigt. Der Kohlezylinder wird zunächst mit einer Glimmentladung durch langsame Steigerung der Stromstärke zum Glühen gebracht, wobei er völlig entgast wird. Die von dem Kohlezylinder ab-

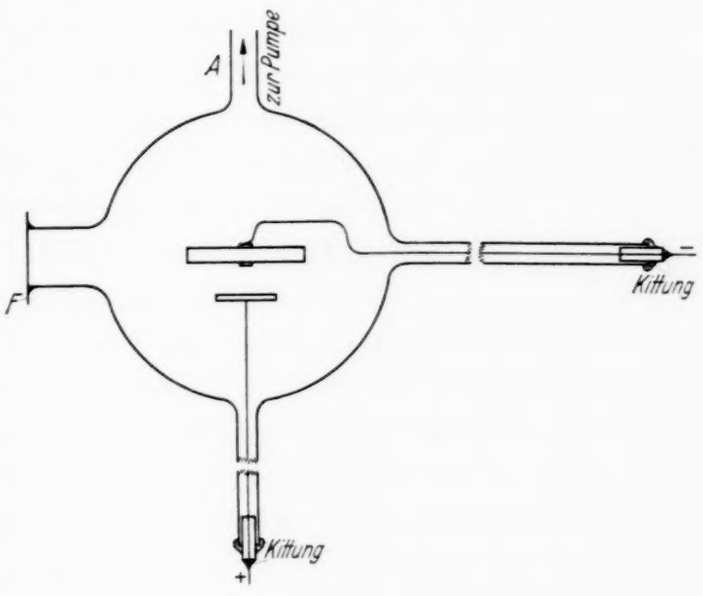



Fig. 1.
Schematische Zeichnung der benutzten Hohlkathode.

[1]) Siehe „erste Mitteilung". — [2]) J. St. Campbell, ZS. f. Phys. **84**, 393, 1933. — [3]) Z. B. H. Kopfermann u. E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **98**, 624, 1936. — [4]) Außer dem in der Zeichnung angegebenen Ansatz $A$ befindet sich ein zweiter ebensolcher an der Glaskugel, der aber in der Fig. 1 durch die Kathode verdeckt wird. Beide Ansätze führen zur Zirkulationspumpe.

gegebenen Verunreinigungen werden bei der Zirkulation des Füllgases[1]) über Kohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wird, vollständig entfernt. Dieses Gasreinigungsverfahren ist bekanntlich bei Helium und Neon anwendbar, da ersteres gar nicht, letzteres nur wenig von Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft adsorbiert wird. Sobald Argon als Füllgas dient, geschieht die Zirkulation über Kupferoxyd, das zu schwacher Rotglut gebracht wird. Ist die Kathode gasfrei, so läßt man sie abkühlen, öffnet das Beobachtungsfenster und schiebt den Kohlezylinder mit seinem Eisenhalter an die Öffnung, wo er gefüllt wird. Die kurze Berührung mit der Luft bringt nur eine oberflächliche Gasbeladung mit sich, die sehr schnell wieder abgegeben wird.

Die oben zitierten Autoren hatten in die Hohlkathode ein leicht verdampfendes Salz des zu untersuchenden Elementes gebracht. Es wurde deshalb zunächst ebenfalls versucht, das Pt-Spektrum mit Platinchlorid zu erzeugen. Die Intensitäten, die dabei erhalten wurden, waren aber nicht ausreichend. Darum wurde das Innere des Kohlezylinders mit einem Pt-Blech von 0,5 mm Stärke ausgekleidet. Als Füllgas diente zunächst Helium, da es verhältnismäßig wenig Linien besitzt, was in Anbetracht des großen Linienreichtums des Platins günstig erschien. Es erwies sich aber als ungeeignet, da es das Platin nicht genügend zerstäubt und die Linien deshalb nicht intensiv genug erzeugt werden konnten. Eine Steigerung der Intensität ergab sich bei Verwendung eines Gemisches von Helium + Argon. Die höchste Lichtstärke wurde erst mit Neon als Füllgas erreicht. Die stärksten Pt I-Linien im Ultravioletten konnten so bei einer Stromstärke von 50 Milliamp. in einer Belichtungszeit von 3 bis 10 Sekunden photographiert werden, wenn sich der Fabry-Perot in dem Strahlengang befand. Bei dieser Art der Erzeugung werden diejenigen Linien in der Intensität besonders bevorzugt, die zu den tiefsten Zuständen gehen. Vergleicht man die hier gefundenen Intensitäten z. B. mit den von Hausmann[2]) angegebenen, so findet man, daß zum Teil dort als stark bezeichnete Linien in der Hohlkathode gar nicht oder nur schwach angeregt werden, und umgekehrt.

Ein Nachteil der Paschen-Hohlkathode besteht allgemein darin, daß man die Kathode nicht kühlen kann, um dadurch die Doppler-Verbreiterung herabzusetzen. Bei dem hohen Atomgewicht des Platins spielt aber diese Verbreiterung für die vorliegende Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. Wie Aufnahmen, die zu einem anderen Zweck mit einer in flüssiger Luft gekühlten Schüler-Hohlkathode gemacht wurden, zeigen, sind diese Auf-

[1]) Für die kostenlose Überlassung der Edelgase sei der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. Höllriegelskreut bestens gedankt. — [2]) A. C. Hausmann, Astrophys. Journ. **66**, 2, 333, 1927.

nahmen den mit der Paschen-Hohlkathode erzeugten nur bei einigen wenigen Linien mit besonders engen Strukturen überlegen.

Der verwandte Spektralapparat bestand für das Sichtbare aus einem Zeissschen Dreiprismenspektrographen mit Glasoptik und einem Fabry-Perot-Etalon aus Glas mit Silberverspiegelung[1]). Im Ultravioletten wurde mit einem Steinheil-Spektrographen Typ G.-H. mit zwei Quarzprismen und einem Fabry-Perot aus Quarz mit Hochheim-Verspiegelung gearbeitet[2]).

Die photographischen Platten wurden mit einem Zeissschen Komparator ausgemessen, alle Meßresultate wurden quadratisch extrapoliert[3]). Bei den Aufnahmen im Ultravioletten mußte das Zentrum der Perot-Fabry-Ringe mitphotographiert werden, da wegen des geringeren Auflösungsvermögens in diesem Spektralgebiet die zentrumsnahen Ordnungen, bei denen die Komponenten am besten getrennt sind, zur Ausmessung benutzt werden mußten. In der Zentrumsnähe müssen aber die Meßwerte quadratisch extrapoliert werden, da die lineare Extrapolation dort zu ungenau wird. Im Sichtbaren konnten nur die höheren Ordnungen zur Verwendung gelangen, da hier das Dispersionsgebiet wesentlich größer ist, und sonst nur wenige Ordnungen auf die Platte gekommen wären. Dort wurde die quadratische Extrapolation mit versenktem Zentrum angewandt.

Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Übergänge sind in dem Multiplettermschema (Fig. 2) eingezeichnet. Es ist nicht ganz sicher, ob alle dort eingetragenen Termbezeichnungen richtig sind, doch stimmen bis auf wenige Ausnahmen die gefundenen magnetischen Aufspaltungen gut zu den angegebenen Elektronenkonfigurationen[4]).

Bei der Durchführung der Termanalyse wurde mit den Übergängen $J = 0 \longleftrightarrow J = 1$ begonnen, da hier nur der Term mit dem Wert $J = 1$ aufspaltet, so wird dessen Aufspaltung unmittelbar durch das Linienbild gegeben. Es konnten vier solche Linien photographiert werden. Zwei von ihnen sind vom Typus $c$[5]), bei dem die Komponenten des Pt 195 von den beiden starken geraden Isotopen überlagert werden. Da diese Linien also für die quantitative Festlegung der Termaufspaltungen ungeeignet sind, so blieben die zwei Übergänge $\lambda = 3252\,\text{Å}$ $(5\,d^9\,6\,s\,^3D_1 - 5d^8 6s 6p\,U_0)$

[1]) Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. Ritschl für die vielen Verspiegelungen, die er mir angefertigt hat, meinen besten Dank aussprechen. — [2]) Herrn Dr. Hochheim danke ich sehr für die Ausführung der Verspiegelung. — [3]) R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932. — [4]) I. J. Livingood, Phys. Rev. (2) **34**, 185, 1929; in der Fig. 2 links: Hausmann. l. c., in der Fig. 2 rechts. — [5]) Die Bezeichnungen der Aufspaltungstypen ist die gleiche wie in der „ersten Mitteilung".

und $\hat{\lambda} = 2698$ Å ($5\,d^{10}\,{}^1S_0 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,V_1$). Beide Linien sind sehr schwach, doch reichte die Intensität der Komponenten aus, um ihre Abstände mit genügender Genauigkeit ausmessen zu können. Das Aufspaltungsbild von $\hat{\lambda} = 3252$ Å ist in Fig. 3[1]) wiedergegeben. Die Intensitäten der Komponenten $A$ und $B$ (Fig. 3), die dem Pt 195 zuzuordnen sind, verhalten sich etwa

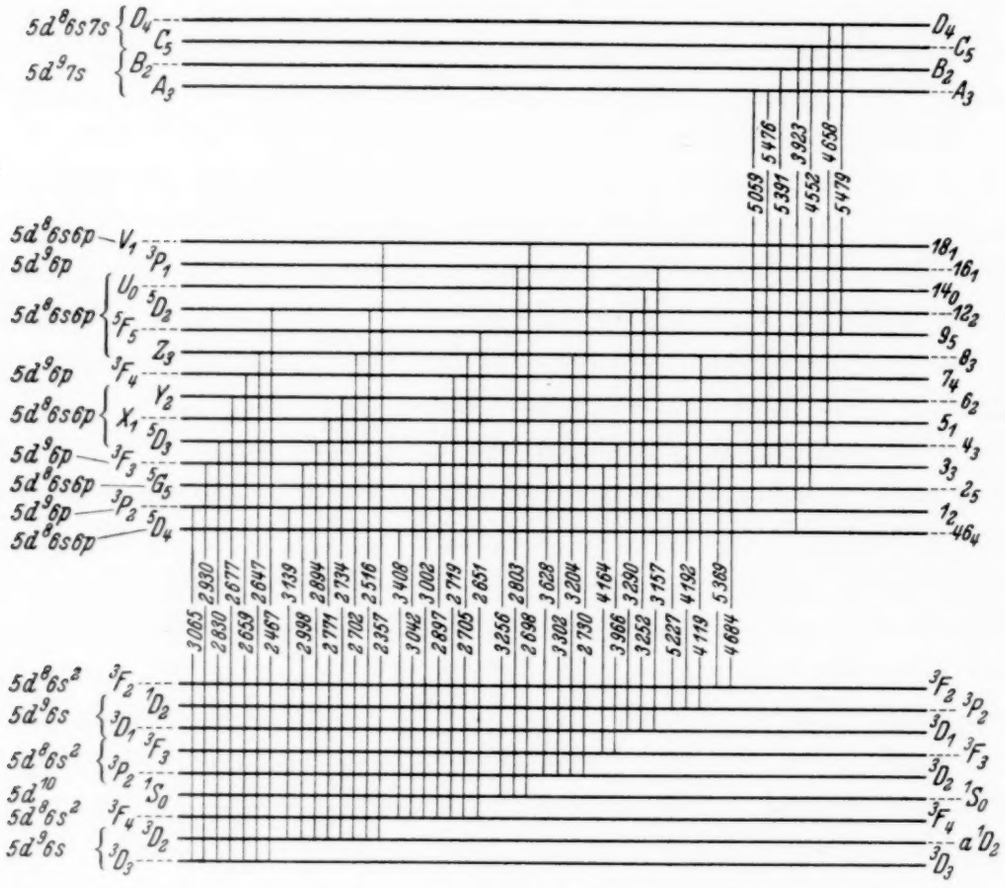



Fig. 2. Multiplettermschema der untersuchten Pt I-Linien.

wie 2 : 1, ihr Schwerpunkt fällt, obwohl $A$ nicht völlig von der wesentlich stärkeren $Ig$ getrennt werden konnte, genügend genau in die Komponente $Ig$ der geraden Isotope (Typ $a$). Beide Befunde sprechen sowohl für die richtige Zuordnung der Komponenten zu dem ungeraden Isotop als auch für den Wert $J = {}^1/_2$. Aus der Tatsache, daß die stärkere Komponente $A$ in Richtung wachsender Frequenzen liegt, muß geschlossen werden, daß der $5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_1$-Zustand verkehrte Termordnung hat. Der Abstand $A \longleftrightarrow B$ gibt die Aufspaltung[2]) dieses Terms.

---

[1]) Das Termschema der Fig. 3 bis 10 siehe Fig. 5. — [2]) Die an den Linien gemessenen Abstände der Komponenten werden im folgenden mit $\Delta\nu$, die Aufspaltungen der Terme mit $\delta\nu$ bezeichnet. Die Werte der $\Delta\nu$ sind in Tabelle 1, diejenigen der $\delta\nu$ in Tabelle 2 angegeben.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, liefert die Linie $\lambda = 3290$ Å ($5\,d^9\,6\,s\,^3D_1 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5D_2$) mit dem Abstand ihrer Komponenten $A \longleftrightarrow C$ die Differenz der Aufspaltungen beider Terme dieses Multiplettüberganges. (Schon bei diesem $J = 1$ bis $J = 2$-Übergang, der allerdings sehr kleine Intensität

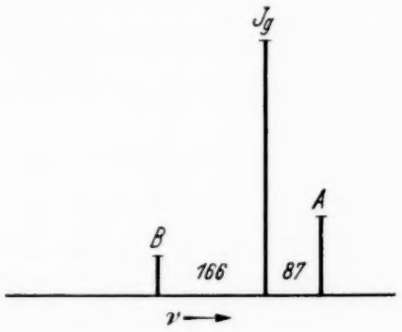



Fig. 3.
$\lambda = 3252$ Å ($5\,d^9\,6\,s\,^3D_1 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,U_0$).

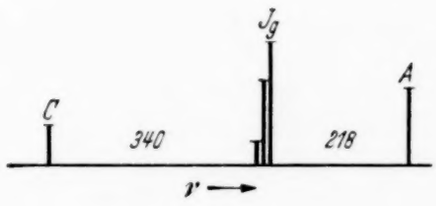



Fig. 4.
$\lambda = 3290$ Å ($5\,d^9\,6\,s\,^3D_1 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5D_2$).

hat, konnte die schwache Komponente nicht gefunden werden.) Aus der soeben gewonnenen Aufspaltung des unteren der beiden Zustände ($^3D_1$) folgt dann normale Termordnung für den oberen ($^5D_2$) und die Größe der Aufspaltung dieses Terms. Dieser Zustand ($^5D_2$) läßt sich auch noch auf

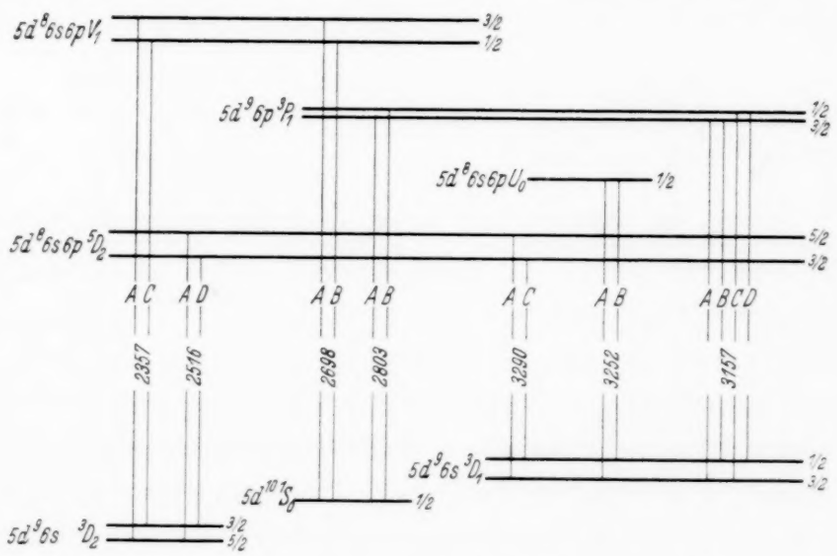



Fig. 5. Hyperfeinstrukturtermschema der Pt I-Linien für das Isotop 195, die den Anschluß an die Terme mit $J = 0$ geben.

einem anderen Wege, der von dem eben beschrittenen unabhängig ist, erreichen (vgl. Fig. 5), wodurch die für den $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5D_2$-Term gefundene Aufspaltung geprüft wird.

Den Anfang dieses Weges bildet der andere Übergang $J = 0 \longleftrightarrow J = 1$, der durch die Linie $\lambda = 2698$ Å (siehe Fig. 6) gebildet wird. Die rechte Randkomponente ist die Überlagerung der stärkeren Komponente $A$ des

Pt 195 mit der des Pt 198 (Typ *b*). Die andere Komponente (*B*) des Pt 195 liegt frei. Die drei starken Komponenten sind nur unvollkommen aufgelöst. Die Struktur der Linie gibt unmittelbar Aufspaltung und Termordnung des $V_1$-Zustandes.

Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, folgt, wenn man in der bei dem ersten Weg beschriebenen Arbeitsweise vorgeht, dann weiter aus der Aufspaltung

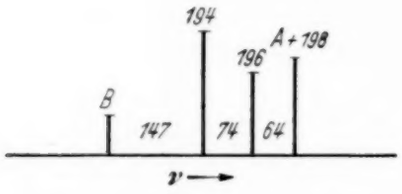



Fig. 6.
$\lambda = 2698$ Å $(5\,d^{10}\,{}^1S_0 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,V_1)$.

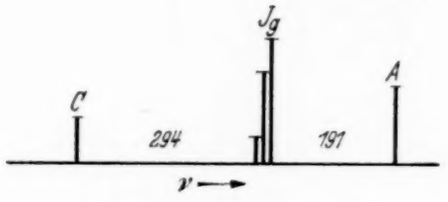



Fig. 7.
$\lambda = 2357$ Å $(5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_2 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,V_1)$.

der Linie $\lambda = 2357$ Å $(5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_2 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,V_1)$ (Fig. 7) diejenige des $5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_2$-Terms. Die Lage der starken Komponente von Pt 195 zeigt, daß er verkehrte Termordnung besitzt. Die Linie $\lambda = 2516$ Å $(5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_2 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_2)$ (Fig. 8) führt weiter zu dem schon oben

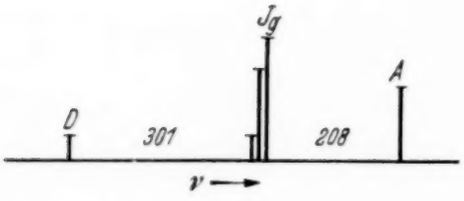



Fig. 8.
$\lambda = 2516$ Å $(5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_2 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_2)$.

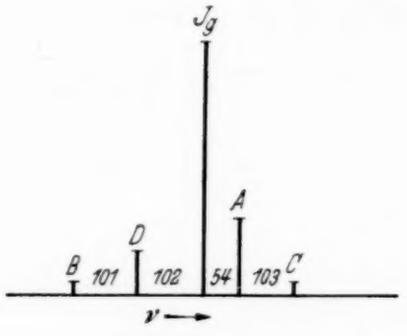



Fig. 9.
$\lambda = 3157$ Å $(5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_1 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3P_1)$.

festgelegten $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_2$-Zustand. Die für dessen Aufspaltung auf beiden Wegen gefundenen Werte betragen $\delta\nu = 0{,}305\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $0{,}309\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Übereinstimmung darf wohl als befriedigend bezeichnet werden. Bei der Aufsuchung der übrigen Termaufspaltungen, für die man sich im folgenden auf diejenige des $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_2$-Terms stützt, wird der Mittelwert $\delta\nu = 0{,}307\,\mathrm{cm}^{-1}$ benutzt.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Richtigkeit der bisher durchgeführten Analyse geben die beiden Linien $\lambda = 3157$ Å $(5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_1 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3P_1)$ (Fig. 9) und $\lambda = 2803$ Å $(5\,d^{10}\,{}^1S_0 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3P_1)$ (Fig. 10). Erstere stellt den einzigen Übergang dar, bei dem auch die schwachen Komponenten des Pt 195 photographiert werden konnten. Ihr Aufspaltungsbild geht aus Fig. 9 hervor. Die starke Mittelkomponente ($I_g$) muß den

geraden Isotopen zugeordnet werden. Die Abstände $A \longleftrightarrow C$ und $B \longleftrightarrow D$, die innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind, geben unmittelbar die Aufspaltung des $^3P_1$-Zustandes, die Abstände $A \longleftrightarrow B$ und $C \longleftrightarrow D$, die ebenfalls genügend übereinstimmen, diejenige des unteren Zustandes ($^3D_1$). Die so gewonnene Aufspaltung des $^3D_1$-Terms bestätigt das oben gefundene $\delta\nu$ desselben Zustandes. Die beiden unabhängigen Wege ergaben die Werte $\delta\nu = 0.253$ und $0{,}259\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Ein allerdings nur qualitativer Beweis für die Richtigkeit der Aufspaltung des $5\,d^9\,6\,p\,^3P_1$-Terms ist durch die oben erwähnte Linie $\lambda = 2803$ Å gegeben (siehe Fig. 10). Ihre Struktur (Typ *c*) besteht aus zwei starken Komponenten, die durch ihr Intensitätsverhältnis zeigen, daß die starke

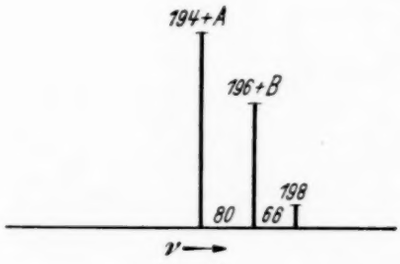



Fig. 10.
$\lambda = 2803$ Å ($5\,d^{10}\,{}^1S_0 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3P_1$).

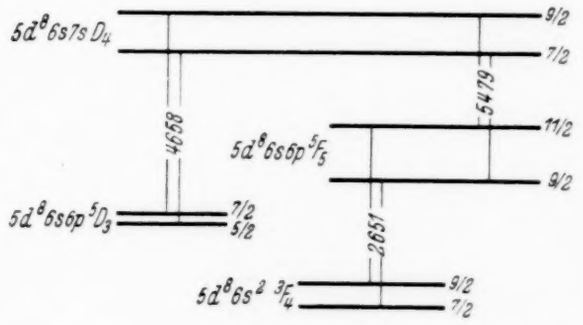



Fig. 11.
Hyperfeinstrukturtermschema zur Festlegung des $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_4$-Zustandes des Pt 195.

Komponente (*A*) des Pt 195 mit der Komponente des Pt 194, *B* dagegen mit Pt 196 zusammenfällt. Ferner weist das Linienbild die sehr schwache Komponente des Pt 198 auf. Aus der Lage von *A* und *B* folgt wieder verkehrte Termordnung für den $^3P_1$-Zustand. Da die drei geraden Isotope äquidistant liegen, wie in der ersten Mitteilung sichergestellt wurde, muß aus der gefundenen Verschiedenheit (vgl. Fig. 10) der Abstände $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$ geschlossen werden, daß die Komponenten *A* und *B* von Pt 195 nicht genau auf die starken geraden Isotope fallen, sondern daß *A* gegenüber der Pt 194-Komponente etwas nach langen Wellen, *B* gegenüber Pt 196 Komponente nach kürzeren Wellen verschoben ist, ohne aber von diesen getrennt werden zu können. Das gemessene $\Delta\nu_1$ ist der Abstand der Schwerpunkte dieser beiden Paare von nicht getrennten Komponenten. Der wirkliche Abstand $A \longleftrightarrow B$ muß daher größer als $0{,}08\ \mathrm{cm}^{-1}$ sein, aber nicht wesentlich, da sonst die beiden beobachteten Komponenten unsymmetrisch erscheinen müßten. Der oben gefundene Wert dieser Aufspaltung von $0.102\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist gut mit diesem Befund vereinbar.

Die bisher in ihrer Aufspaltung festgelegten Zustände bilden die Grundlage für die weitere Termanalyse. Mit Hilfe der Liniengruppen, die zu den beiden tiefsten Zuständen $5\,d^9\,6\,s\,^3D_3$ und $5\,d^9\,6\,s\,^3D_2$ gehen, lassen sich der $^3D_3$-Zustand und alle Terme der ersten angeregten Gruppe (vgl. Fig. 2) ausschließlich der Terme $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5D_4$, $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5G_5$ und $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5F_5$ an das gefundene Termschema anschließen. Das Gleiche gilt für den $5\,d^9\,6\,s\,^1D_2$-Term. Die große Mehrzahl der Aufspaltungen kann durch verschiedene Kombinationen bestätigt werden.

Der $5\,d^8\,6\,s^2\,^3F_4$-Term läßt sich nicht in derselben Weise unmittelbar mit den bekannten Termen in Verbindung bringen. Die drei Linien

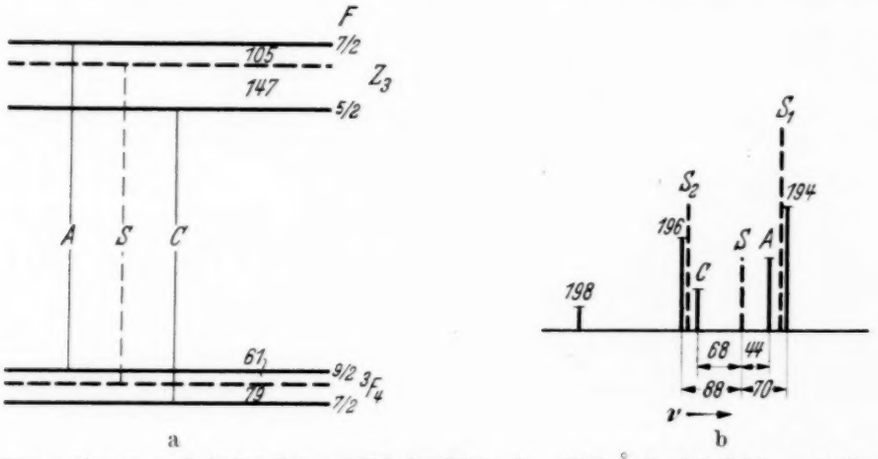



Fig. 12. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 2705$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,Z_3$).

$\lambda = 3408$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5D_4$), $\lambda = 3042$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5G_5$) und $\lambda = 2651$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5F_5$), die ihrer Aufspaltung nach (Typ *d*) dazu geeignet wären, gehen nämlich gerade zu den drei noch nicht analysierten Zuständen $^5D_4$, $^5G_5$ und $^5F_5$. Alle anderen Linien, die auf dem $^3F_4$-Term endigen, gehören zu dem Typ *c*, bei dem sich die Komponenten des Pt 195 mit den Komponenten der starken geraden Isotope überlagern, sind also für die genaue Festlegung der Aufspaltung ungeeignet. Der $^3F_4$-Term kann aber auf dem in Fig. 11 angegebenen Umwege erreicht werden. Die beiden Linien $\lambda = 4658$ Å ($5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5D_3 - 5\,d^8\,6\,s\,7\,s\,D_4$) und $\lambda = 5479$ Å ($5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5F_5 - 5\,d^8\,6\,s\,7\,s\,D_4$) sind vom Typ *a*. Sie konnten beide einwandfrei vermessen werden. Dasselbe gilt von der Linie $\lambda = 2651$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,^5F_5$), die zum Typ *d* gehört. Damit ist auch der Term $^3F_4$ an das bisher analysierte Termschema angeschlossen und in seiner Aufspaltung festgelegt. Benutzt man die gefundenen Termaufspaltungen des Pt 195 und außerdem die Werte für die Verschiebung der geraden Isotope gegeneinander[1]), so kann man

[1]) Siehe „erste Mitteilung".

jetzt die wirklichen Komponentenlagen für die Linien $\lambda = 2705$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,Z_3$), $\lambda = 2719$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_4 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_4$), $\lambda = 2897$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_4 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_3$) und $\lambda = 3002$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_4 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3$) angeben. Es zeigt sich, daß die so bestimmten Strukturen gut mit den gefundenen übereinstimmen. Als Beispiel mögen die Linien $\lambda = 2705$ Å und 3002 Å dienen. Wie aus Fig. 12 ersichtlich ist, wurde aus den beiden bekannten Aufspaltungen der Terme $Z_3$ und ${}^3F_4$ die Lage der Komponenten $A$, $C$ und diejenige des Schwerpunktes $S$ bestimmt. Aus der obenerwähnten Arbeit folgt, daß der Abstand der Isotopen 194 bis 196 (und fast ebenso 196 bis 198) gleich 0,158 $cm^{-1}$ ist. Dieser Wert wurde

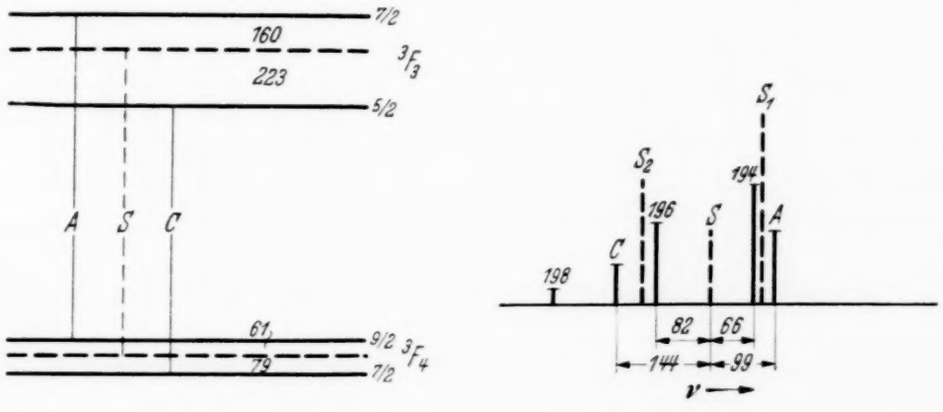



Fig. 13. Termschema und Aufspaltungbild der Linie $\lambda = 3002$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_4 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3$).

unabhängig von der Linie $\lambda = 2705$ Å gefunden. Unter Benutzung der dort verzeichneten Ergebnisse, daß die Abstände des Schwerpunktes von den Komponenten des Pt 194 und 196 sich ungefähr wie 4 : 5 verhalten, folgt die Lage der Linien von Pt 194, 196 und 198, wie sie in Fig. 12 eingezeichnet worden ist. Wie man sieht, liegen zweimal zwei Komponenten zu nahe beieinander, um getrennt werden zu können. Beobachtet werden ihre Schwerpunkte $S_1$ und $S_2$. Der so errechnete Abstand $S_1 \longleftrightarrow S_2$ beträgt 0.142 $cm^{-1}$, was sehr gut mit dem Meßwert 0.146 $cm^{-1}$ übereinstimmt.

Um die Lage aller Komponenten im Aufspaltungsbild von $\lambda = 3002$ Å festzulegen, muß man in ganz analoger Weise verfahren. Das Ergebnis zeigt die Fig. 13. Bei der geringen Intensität dieser Linie ist es nicht möglich gewesen, die Komponente des Pt 198 mit Sicherheit festzustellen. Beobachtet wurden nur zwei Komponenten, von denen die langwelligere eine Unsymmetrie in Richtung abnehmender Frequenzen aufwies. Wie Fig. 13 b zeigt, liegt die Komponente $A$ so nah an der Komponente von Pt 194, daß die beiden nicht aufgelöst werden konnten. Die Komponente $C$ fällt zwischen Pt 196 und Pt 198, wodurch die beobachtete Unsymmetrie verständlich wird

($S_1 \longleftrightarrow S_2$ beträgt 0,180 $cm^{-1}$, gemessen wurden 0,175 $cm^{-1}$). Von genau demselben Typ wie die Linie $\lambda = 3002$ Å ist $\lambda = 3628$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3P_2 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3$).

Die Terme $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3$ und $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_2$ lassen sich nicht mit derselben Genauigkeit an die bisher bekannten Terme anschließen wie die vorher genannten Zustände, da die zu ihnen führenden Linien alle vom Typ $c$ sind.

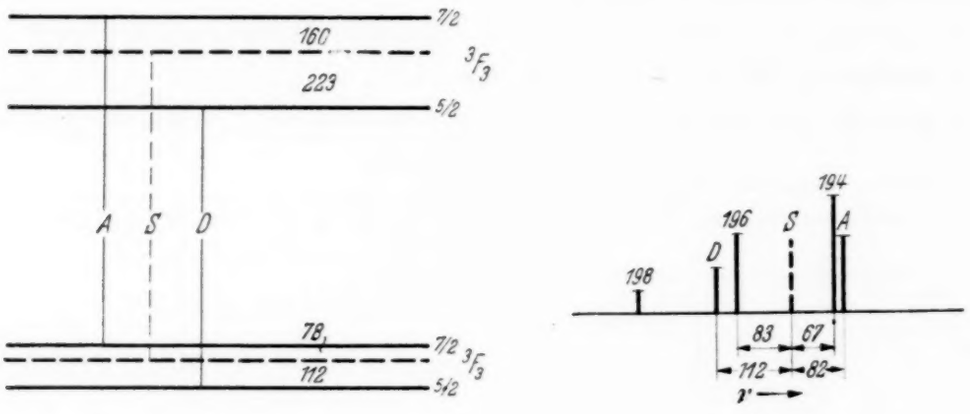



Fig. 14. Termschema und Aufspaltungsbid der Linie $\lambda = 4164$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3$)

Wie man Aufschluß über den Term $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3$ erhält, soll an $\lambda = 4164$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3$) erläutert werden (Fig. 14a, b). Diese Linie hat drei Komponenten, von denen die mittlere eine Unsymmetrie in Richtung abnehmender Frequenzen zeigt, was beweist, daß eine Komponente von Pt 195 nicht genau auf diejenige des Pt 196 fällt. Das Intensitätsverhältnis der drei beobachteten Komponenten lehrt, daß es die Komponente $D$ sein muß, da die drei ganz verschieden intensiv sind (vgl. auch $\lambda = 3966$ Å weiter unten). Die beobachtete Unsymmetrie gibt annähernd den Abstand $D \longleftrightarrow$ Pt 196. Da die Entfernung Pt 198 $\longleftrightarrow$ Pt 196 gleich der von Pt 196 $\longleftrightarrow$ Pt 194 sein muß, sind die Lagen von Pt 194 und $A$ festgelegt. So ergibt sich das Aufspaltungsbild, das in Fig. 14b eingezeichnet ist. (Das Termschema siehe Fig. 14a).

Mit Hilfe des gefundenen Wertes für die Aufspaltung des ${}^3F_3$-Zustandes kann man nun das Bild der Linie $\lambda = 3966$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_3$) zeichnen (Fig. 15a, b). Es zeigt sich erstens, daß die Komponenten $A$ und $D$ fast genau auf diejenigen der starken geraden Isotope fallen, wie man ja auch aus der Gleichheit der gemessenen $\Delta\nu$ ($\Delta\nu_1 = 0{,}125$ $cm^{-1}$), $\Delta\nu_2 = 0{,}120$ $cm^{-1}$) schließen mußte. Zweitens fällt hier die Komponente $A$ auf die Linie des Pt 196, so daß man hier zwei annähernd gleich intensiv starke Komponenten erwarten muß und eine sehr schwache, was durch die

Beobachtung bestätigt wird. Die beiden Werte für die Aufspaltung des $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3$-Terms, die durch die Linien $\lambda = 4164$ Å und $\lambda = 3966$ Å gewonnen werden, stimmen genügend überein.

Ganz parallel zu dem eben geschilderten Wege, der zur Festlegung des ${}^3F_3$-Terms führte, läuft derjenige, der zum $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_2$-Zustand hingeht. Man beginnt mit der Linie $\lambda = 5369$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_2 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3$), die ganz genau wie die Linie $\lambda = 4164$ Å gebaut ist. Sie gehört ebenfalls zu dem Typ *c*. Die Mittelkomponente hat eine deutliche Unsymmetrie in
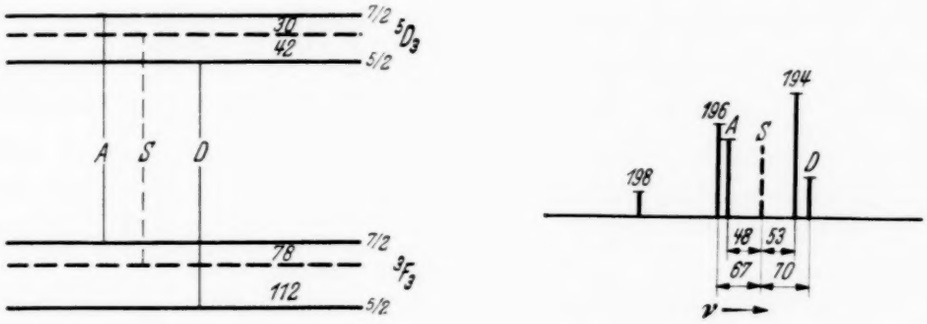



Fig. 15. Termschema und Aufspaltung der Linie $\lambda = 3966$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_3$).

Richtung abnehmender Frequenzen, aus der die Lage einer Komponente des Pt 195 festgelegt wird. Der sich so für die Aufspaltung des $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_2$-Terms ergebende Wert wird durch die Linie $\lambda = 4684$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_2 - 5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,X_1$) bestätigt.

Es muß noch erwähnt werden, daß die beiden Linien $\lambda = 4442$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_3 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3P_2$) und $\lambda = 5840$ Å ($5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3F_2 - 5\,d^9\,6\,p\,{}^3P_2$) sowohl ihrer Aufspaltung als auch ihrer Isotopenverschiebung nach nicht in das gefundene Termschema hineinpassen. Es muß angenommen werden, daß die Multipletteinordnung dieser beiden Linien nicht richtig ist.

Der $5\,d^8\,6\,s^2\,{}^3P_2$-Term ist von allen untersuchten Grundzuständen bezüglich seiner Aufspaltung am unsichersten, da er nur über Linien an das bekannte Schema angeschlossen werden kann, deren Strukturen die Lagen der Komponenten nicht klar erkennen lassen.

Schließlich wurden noch einige Übergänge zwischen der ersten und zweiten angeregten Termgruppe untersucht (vgl. Fig. 2), wodurch die Aufspaltungen der Zustände der oberen Gruppe gewonnen wurden, andererseits ein Teil schon früher gefundener Termaufspaltungen der mittleren Gruppe bestätigt wurde. Insbesondere zeigen die beiden Linien $\lambda = 3923$ Å ($5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_4 - 5\,d^8\,6\,s\,7\,s\,C_5$) und $\lambda = 4552$ Å ($6\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5G_5 - 5\,d^8\,6\,s\,7\,s\,C_5$), was schon durch die Analyse der beiden Linien $\lambda = 3408$ Å und $\lambda = 3042$ Å

Tabelle 1. Gemessene Aufspaltungen aller analysierter Pt I-Linien.

| Übergang | $\lambda$ in Å | Aufspaltungen $\times 10^3$ cm$^{-1}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| $5d^9\,6s\,^3D_3 - 5d^9\,6p\,^3P_2$ | 3065 | **–236**, –90, –45, 0, +289 | |
| $- 5d^9\,6p\,^3F_3$ | 2930 | **–145**, 0, +177 | $I_g$ unsym. |
| $- 5d^8\,6s6p\,^5D_3$ | 2830 | **–287**, 0, +343 | |
| $- 5d^8\,6s6p\,Y_2$ | 2677 | **–216**, 0, +269 | $I_g$ unsym. |
| $- 5d^9\,6p\,^3F_4$ | 2659 | **–195**, 0, +248 | $I_g$ unsym. |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Z_3$ | 2647 | **–193**, 0, +247 | $I_g$ unsym. |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5D_2$ | 2467 | **–136**, 0, +173 | Linie undefinie<br>Werte ungenau |
| $5d^9\,6s\,^3D_2 - 5d^9\,6p\,^3P_2$ | 3139 | –247, ∼–160, –80, 0, +**120** | |
| $- 5d^9\,6p\,^3F_3$ | 2998 | –352, –120, –60, 0, +**240** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5D_3$ | 2894 | –163, 0, +**116** | $I_g$ unsym. |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,X_1$ | 2771 | – 74, 0, + **63** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Y_2$ | 2734 | –239, ∼–140, –70, 0, +**172** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Z_3$ | 2702 | –297, –151, –76, 0, +**155** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5D_2$ | 2516 | –301, ∼–140, ∼–70, 0, +**208** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,V_1$ | 2357 | –294, ∼–100, ∼–50, 0, +**191** | |
| $5d^8\,6s^2\,^3F_4 - 5d^8\,6s\,6p\,^5D_4$ | 3408 | –313, –187, –93, 0, +**173** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5G_5$ | 3042 | –359, –189, –94, 0, +**218** | |
| $- 5d^9\,6p\,^3F_3$ | 3002 | –175, **0** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5D_3$ | 2897 | –220, **–115**, 0 | |
| $- 5d^9\,6p\,^3F_4$ | 2719 | –338, –159, 0 | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Z_3$ | 2705 | –312, –146, 0 | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5F_5$ | 2651 | –304, –176, –87, 0, +**165** | |
| $5d^{10}\,^1S_0 - 5d^8\,6s\,6p\,X_1$ | 3256 | **0**, +85, +165 | |
| $- 5d^9\,6p\,^3P_1$ | 2803 | **0**, +80, +146 | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,V_1$ | 2698 | –147, 0, +74, +**138** | |
| $5d^8\,6s^2\,^3P_2 - 5d^9\,6p\,^3F_3$ | 3628 | –129, **0** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,X_1$ | 3302 | **–148**, –75, 0, +124 | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Z_3$ | 3204 | –220, –100, **0** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,V_1$ | 2730 | –150, –85, **0** | |
| $5d^8\,6s^2\,^3F_3 - 5d^9\,6s\,^3F_3$ | 4164 | –306, –156, **0** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,^5D_3$ | 3966 | –245, **–120**, 0 | |
| $5d^9\,6s\,^3D_1 - 5d^8\,6s\,6p\,^5D_2$ | 3290 | –340, 0, +**218** | $I_g$ unsym. |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,U_0$ | 3252 | –166, 0, +**87** | |
| $- 5d^9\,6p\,^3P_1$ | 3157 | –203, –102, 0, +**54**, +157 | |
| $5d^9\,6s\,^1D_2 - 5d^9\,6p\,^3P_2$ | 5227 | **–171**, –87, 0, +137 | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Y_2$ | 4192 | **–148**, –73, 0, +130 | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,Z_3$ | 4119 | –159, **–82**, 0, +108 | |
| $5d^8\,6s^2\,^3F_2 - 5d^9\,6p\,^3F_3$ | 5369 | –293, –158, **0** | |
| $- 5d^8\,6s\,6p\,X_1$ | 4684 | ∼**–203**, –123, 0, +∼90 | Linie undefinie |
| $5d^9\,6p\,^3P_2 - 5d^9\,7s\,A_3$ | 5059 | ∼–70, **0** | Linie undefinie |
| $5d^9\,6p\,^3F_3 - 5d^9\,7s\,A_3$ | 5476 | **–81**, –41, 0, +54 | |
| $5d^9\,6p\,^3F_3 - 5d^9\,7s\,B_2$ | 5391 | **–132**, –87, –43, 0, +125 | |
| $5d^8\,6s\,6p\,^5D_4 - 5d^8\,6s\,7s\,C_5$ | 3923 | –145, 0, +**128** | |
| $5d^8\,6s\,6p\,^5G_5 - 5d^8\,6s\,7s\,C_5$ | 4552 | –102, 0, +**85** | |
| $5d^8\,6s\,6p\,^5D_3 - 5d^8\,6s\,7s\,D_4$ | 4658 | –405, 0, +**306** | |
| $5d^8\,6s\,6p\,^5F_5 - 5d^8\,6s\,7s\,D_4$ | 5479 | –105, 0, +**69** | $I_g$ unsym. |

dargetan wurde, daß die beiden Zustände $5d^8 6s 6p\,^5D_4$ und $5d^8 6s 6p\,^5G_5$ nicht, wie von anderer Seite behauptet wird[1]), die gleiche Aufspaltung haben.

In Tabelle 1 sind alle Pt I-Linien, die untersucht wurden, mit den Abständen ihrer Komponenten in Einheiten von $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ verzeichnet. Zu Spalte 3 ist zu bemerken, daß die Lage der stärksten Komponente mit 0 bezeichnet wurde. Die Abstände in Richtung wachsender Frequenzen sind mit einem +-, diejenigen in Richtung abnehmender $\nu$ mit einem —-Zeichen versehen. 0 ist mit der Komponente des Pt 194 (Typ *b*, *d*) bzw. mit $I_g$, der Summe der geraden Isotope (Typ *a*) oder endlich mit der Komponente von Pt 194 + einer der Komponenten von Pt 195 identisch. Die stärkste Komponente von Pt 195 ist fettgedruckt, um dadurch ihre Lage deutlich hervorzuheben, da diese für die Richtung der Termaufspaltung wichtig ist. In allen Fällen, wo die drei geraden Isotope nicht getrennt sind und sich nur als Unsymmetrie von $I_g$ bemerkbar machen, ist dies in Spalte 4 vermerkt.

Tabelle 2. Berechnete Aufspaltungen aller untersuchter Terme des Pt 195.

| Term | Aufspaltung $\times 10^3\,\mathrm{cm}^{-1}$ | Term | Aufspaltung $\times 10^3\,\mathrm{cm}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $5d^9 6s\,^3D_3$ | + 696 | $5d^8 6s 6p\,X_1$ | — 78 |
| $5d^9 6s\,^3D_2$ | — 203 | $5d^8 6s 6p\,Y_2$ | + 208 |
| $5d^8 6s^2\,^3F_4$ | + 140 | $5d^9 6p\,^3F_4$ | + 253 |
| $5d^{10}\,^1S_0$ | 0 | $5d^8 6s 6p\,Z_3$ | + 252 |
| $5d^8 6s^2\,^3P_2$ | + 197 | $5d^8 6s 6p\,^5F_5$ | + 609 |
| $5d^8 6s^2\,^3F_3$ | + 192 | $5d^8 6s 6p\,^5D_2$ | + 308 |
| $5d^9 6s\,^3D_1$ | — 252 | $5d^8 6s 6p\,U_0$ | 0 |
| $5d^9 6s\,^1D_2$ | + 482 | $5d^9 6p\,^3P_1$ | — 102 |
| $5d^8 6s^2\,^3F_2$ | + 210 | $5d^8 6s 6p\,V_1$ | + 284 |
| $5d^8 6s 6p\,^5D_4$ | + 626 | $5d^9 7s\,A_3$ | + 248 |
| $5d^9 6p\,^3P_2$ | + 168 | $5d^9 7s\,B_2$ | + 126 |
| $5d^8 6s 6p\,^5G_5$ | + 719 | $5d^8 6s 7s\,C_5$ | + 902 |
| $5d^9 6p\,^3F_3$ | + 383 | $5d^8 6s 7s\,D_4$ | + 783 |
| $5d^8 6s 6p\,^5D_3$ | + 72 | | |

In Tabelle 2 sind die Termaufspaltungen, die aus der Analyse der verschiedenen Übergänge gefunden worden sind, wiedergegeben. Konnte ein Zustand aus mehreren Linien bestimmt werden, so ist der Mittelwert der so erhaltenen Aufspaltungen aufgeführt. Die Abweichungen der Meßwerte von diesem sind im allgemeinen recht gering.

[1]) Es war von Wichtigkeit, dies sicherzustellen, da von B. Venkatesachar u. L. Sibaiya (Proc. Ind. Acad. **1**, 955, 1935) behauptet worden ist, daß die beiden Zustände $^5D_4$ und $^5G_5$ nicht aufspalten. Gerade auf diese Behauptung hatten die indischen Forscher ihre Termanalyse aufgebaut.

Der Vergleich der $\delta\nu$-Werte mit den von Livingood angegebenen Elektronenkonfigurationen (vgl. Fig. 2) spricht im allgemeinen für die Richtigkeit der letzteren. Die Terme $5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_3$, $5\,d^9\,6\,s\,{}^1D_2$, $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5D_4$, $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5G_5$, $5\,d^8\,6\,s\,6\,p\,{}^5F_5$, $5\,d^8\,6\,s\,7\,s\,C_5$ und $5\,d^8\,6\,s\,7\,s\,D_4$ haben bei weitem die größten Aufspaltungen. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß nicht abgesättigte $s$-Elektronen besonders große magnetische Aufspaltungen erzeugen. Insbesondere die beiden letztgenannten Terme $D_4$ und $C_5$, bei denen zwei $s$-Elektronen in paralleler Spinstellung vorhanden sind, zeigen die größten Aufspaltungen von allen untersuchten Termen. Kleine Aufspaltungen treten immer dann auf, wenn die beiden $s$-Elektronen abgesättigt sind, wenn die Konfiguration also vom Typ $5\,d^8\,6\,s^2$ ist. Die durchgeführte Analyse zeigt in eindeutiger Weise, daß das Pt 195 das mechanische Kernmoment $J = {}^1/_2$ besitzt.

Über das magnetische Kernmoment dieses Isotops kann weder bezüglich seiner Größe noch seines Vorzeichens Sicheres ausgesagt werden, da sich das Magnetfeld, das die Elektronenhülle am Orte des Kerns erzeugt, bei der großen Zahl von Elektronen, die bei den angegebenen Elektronenkonfigurationen mitwirken, nur sehr schwierig angeben läßt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dr. Kopfermann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Kopfermann für seine dauernde freundliche Förderung und die vielen wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dank gebührt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Überlassung von Apparaten an Herrn Dr. Kopfermann die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

# Über die Anzahl der Ausschläge eines Zählrohres bei Bestrahlung mit $\gamma$-Strahlen verschiedener Wellenlänge.

Von **G. Frh. von Droste** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1936.)

Es wird die Abhängigkeit der Zahl der Zählrohrausschläge von der Wellenlänge der einfallenden $\gamma$-Strahlung für ein Zählrohr aus Messing untersucht und für die beiden Wellenlängen von 4,7 und 51,2 X-E. experimentell bestimmt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Streustrahlung harter $\gamma$-Strahlen, über die demnächst berichtet werden wird, ergab sich die Frage nach der Abhängigkeit der Zahl der Ausschläge eines Zählrohres bei Bestrahlung mit $\gamma$-Strahlen verschiedener Wellenlänge. Bisher begnügte man sich mit der ungefähren Annahme, daß bei den gebräuchlichen $\gamma$-Zählrohren wenigstens im Gebiet harter $\gamma$-Strahlen ($\lambda < 30$ X-E.) die Ausbeuten nicht allzu verschieden sein dürften. Die folgende nähere Betrachtung des zum Zählrohrausschlag führenden Absorptionsvorganges zeigt aber, wie vorsichtig man sein muß, sobald es sich um weiter auseinander liegende Wellenlängengebiete handelt.

Die Auslösung eines Zählstoßes erfolgt bekanntlich durch die ionisierende Wirkung der in der Zählrohrwandung freigemachten Sekundärelektronen. Die wirksame Schichtdicke, aus der diese kommen können, ist gleich der durch ihre Energie $E_{\text{kin}}$ bestimmten Reichweite $R$. Bezeichnet man mit $\varrho$ den Absorptionskoeffizienten der $\gamma$-Strahlen in $\text{cm}^{-1}$, so gibt, da ja die Reichweite $R$ klein gegen die Halbwertsdicke der $\gamma$-Strahlen ist, das Produkt $\varrho \cdot R$ die Anzahl der in dieser Schicht ausgelösten Elektronen[1]). Da nun nahezu jedes den Gasraum des Zählrohres durchsetzende Elektron gezählt wird, so erhält man für die Zahl der Zählrohrausschläge pro einfallendes Lichtquant den Ausdruck

$$k \cdot \varrho \cdot R, \tag{1}$$

wobei der Faktor $k$ den Bruchteil der insgesamt erzeugten Elektronen bedeutet, welche in das Innere des Zählrohres austreten. Im Gebiete der $\gamma$-Strahlen haben wir nun drei verschiedene Arten der Absorption zu unterscheiden, deren Beiträge wir einzeln betrachten müssen.

---

[1]) Siehe auch H. J. v. Baeyer, ZS. f. Phys. **95**, 417, 1935.

*1. Die wahre Absorption* ($\tau$). Die Photoelektronen haben unter Vernachlässigung der Ablösungsarbeit alle dieselbe Energie $E =$ der Energie $h\nu$ des einfallenden $\gamma$-Quants.

*2. Die Paarbildung* ($\tau_P$). Für jedes absorbierte Lichtquant sind zwei Partikel in Rechnung zu setzen[1]) (ein Elektron und ein Positron), deren Gesamtenergie $= h\nu - 2\,mc^2$ sich auf beide verschieden verteilen kann.

*3. Der Streueffekt* ($\sigma$). Die Energie der Rückstoßelektronen liegt zwischen 0 und einer Maximalenergie $E_{\max} = h\nu \cdot \dfrac{2\alpha}{1+2\alpha}$, wobei $\alpha = \dfrac{h\nu}{mc^2}$ ist.

Die Paarbildung (Prozeß 2.) liefert nur einen Beitrag im Gebiet sehr harter $\gamma$-Strahlen ($\lambda < 12$ X-E.). Dieser wächst stark mit größer werdender Energie $h\nu$, indem sowohl $R$ proportional $E_{\text{kin}}$ wie $\tau_P$ zunehmen, u 1 muß besonders bei Material hoher Ordnungszahl $Z$ berücksichtigt werden ($\tau_P$ proportional $z^2$). Umgekehrt liefert Prozeß 1. einen mit abnehmender Energie wachsenden Beitrag, da zwar $R$ mit einer höheren Potenz von $E$ geht (fast proportional $E^2$), die Abnahme von $R$ aber überkompensiert wird durch den Gang von $\tau \sim (1/h\nu)^3$, so daß das Produkt $\varrho \cdot R$ zunimmt. Der Einfluß von 1. macht sich wegen $\tau$ proportional $Z^4$ bis zu desto kleineren Wellenlängen bemerkbar, je größer die Ordnungszahl des für das Zählrohr verwandten Materials ist. In dem besonders interessierenden Zwischengebiet ist der Verlauf im wesentlichen durch 3. bedingt. Da hier $\sigma$ nur langsam mit zunehmender Wellenlänge ansteigt, während die Energie der Rückstoßelektronen gemäß obiger Formel und damit a fortiori ihre Reichweite stark abnimmt, so nimmt das Produkt $\varrho \cdot R$ ebenfalls ab. Zusammengefaßt wird daher die Ausbeute an Zählrohrausschlägen mit zunehmender Wellenlänge etwa folgenden Verlauf zeigen: nach einer anfänglichen starken Abnahme (2. und 3.) erreicht sie ein Minimum, um dann wieder langsam anzusteigen.

Erfreulicherweise bot sich die Möglichkeit, die Ausbeute eines Zählrohres für zwei $\gamma$-Linien mit Wellenlängen von 4,7 und 51,2 X-E. unmittelbar bestimmen zu können und damit die Richtigkeit der obigen Vorstellung zu prüfen. Die Linie von 4,7 X-E. wird beim Zerfall des ThC″ von nahezu jedem zerfallenden Atom emittiert, die von 51,2 X-E. gehört dem ThB an, mit einer Anregungswahrscheinlichkeit des oberen Zustandes von etwa 1 und einer Emissionswahrscheinlichkeit von 0,75 (25 % werden im eigenen Atom absorbiert)[2]). Befinden sich beide Körper im radioaktiven Gleichgewicht, so erhält man unter Berücksichtigung des Verzweigungsverhältnisses von ThC″ für die beiden Linien die Intensitäten von 0,35 (4,7 X-E.) und

[1]) Genauer etwa $2 - k$. — [2]) Handb. d. Physik XXII/1, S. 138.

0,75 (51,2 X-E.). Außer diesen beiden Linien enthält das ThB + C-Spektrum noch zwei stärkere Linien von 20,9 und 23,9 X-E. (ThC'') nebst einigen schwächeren, die vernachlässigbar sind.

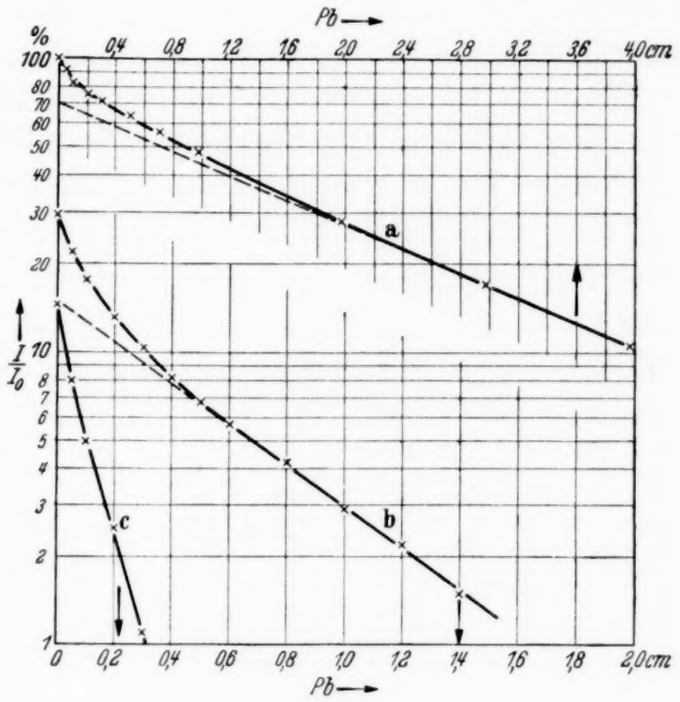


Fig. 1.

Um nun den Anteil der einzelnen Linien an der Zahl der Zählrohrausschläge zu bestimmen, wurde unter sehr sauberen Bedingungen[1]) eine Absorptionskurve der ThB + C-Strahlung in Blei aufgenommen. Zur Vermeidung störender Sekundärstrahlung von einer Unterlage habe ich das Präparat, eine ThB + C-Lösung, in ein Stückchen Filtrierpapier einziehen lassen und getrocknet. Die erhaltene Absorptionskurve ist in Fig. 1a wiedergegeben (in Prozenten der Anfangsintensität). Die Zahl der Ausschläge ohne Absorber betrug 395,6 pro Min. bei einem Nulleffekt von etwa 19 pro Min.

Die durch die letzten Punkte gegebene Neigung ergibt eine Halbwertsdicke von 1,44 cm, während der richtige Wert für die Wellenlänge von 4,7 X-E. 1,47 beträgt ($\mu = 0{,}47$). Die Übereinstimmung ist also sehr gut. Mit dieser Neigung wurde durch die letzten Punkte eine Gerade gezogen. An dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse liest man als Anteil der Komponente von 4,7 X-E. einen Wert von etwa 70,5% ab. Nach Abzug dieses Teiles verbleibt die Kurve 1b, die aus zwei Komponenten mit $\mu = 1{,}63$ (15%) und $\mu = 7{,}8$ (14,5%) besteht (1c). Die Übereinstimmung der sich hieraus ergebenden Wellenlänge von 23,7 und 52,7 X-E. mit denen des ThB + C ist in Anbetracht der mehrfachen Differenzbildung sehr befriedigend.

Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Intensitäten erhält man für das Verhältnis: Ausbeute der Linie von 4,7 X-E. zu der von 51,2 X-E. den Faktor 10,4. Aus der Entfernung Zählrohr Präparat = 260 cm bei einer wirksamen Zählrohrfläche = $2 \times 4$ cm$^2$, der Stärke des Präparates zu Beginn der Messung = 1,60 mg ThB + C und der Zahl der Zählrohraus-

[1]) Siehe L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 149, 1931.

schläge $= 395{,}6 \cdot 0{,}705 = 279$ Stöße pro Min. berechnet man die absolute Ausbeute für die Wellenlänge von 4,7 X-E. zu 2,37 %. Natürlich können diese Zahlen nur das Maß an Genauigkeit beanspruchen, welches man den Intensitätsangaben der verwendeten $\gamma$-Linien zubilligen kann.

Es wurde noch näherungsweise die Ausbeute für das verwandte Zählrohr (Messing, Länge 4 cm, Durchmesser 2 cm, Wandstärke 1 mm) für verschiedene Wellenlängen berechnet. Im Falle des Streueffektes ergibt sich die Schwierigkeit, für die Streuelektronen, die ja ein Kontinuum von 0 bis $E_{\text{Max}}$ bilden, eine mittlere Reichweite $\bar{R} = \beta R_{\text{Max}}$ einzuführen, wenn $R_{\text{Max}}$ die zur Energie $E_{\text{Max}}$ gehörige Reichweite ist. Man erhält dann für die Ausbeute nach 1.:

$$2k\,(R_1\tau + 2\,R_2\tau_P + \beta\,R_3\,\sigma),$$

wobei $R_{1,\,2,\,3}$ sich auf die Prozesse 1., 2., 3. beziehen. Der Faktor 2 rührt davon her, daß die einfallenden $\gamma$-Strahlen die Zählrohrwand zweimal durchsetzen. Man sieht, daß von $\beta$ im besonderen der Verlauf im Übergangsgebiet von 3. nach 1. und 2. abhängt, während die Absolutausbeute wegen des Überwiegens des dritten Gliedes im wesentlichen durch $k \cdot \beta$ gegeben ist. Für $\sigma$ wurde der Wert nach Klein-Nishina[1]) eingesetzt, für $\tau_P$ der Wert nach Jaeger und Hulme[2]), der für Cu und 4,7 X-E. mit dem von Meitner und Hupfeld[3]) experimentell bestimmten übereinstimmt. Die Werte für $\tau$ wurden einer ausgeglichenen Kurve entnommen, welcher Messungen von Read[4]), Mayneord-Roberts[5]), Allen[6]) und die berechneten Werte von Hulme[7]) zugrunde gelegt wurden. Den Wert für $k$ kann man nach Absorptionsmessungen an $\beta$-Strahlen abschätzen, wobei zu beachten ist, daß die Verteilung der Sekundärelektronen schon an der Stelle ihrer Entstehung als kugelsymmetrisch, d. h. völlig diffus angesehen werden kann. Man wird keinen allzu großen Fehler begehen, wenn man den komplizierten Verlauf des Intensitätsabfalles beim Durchsetzen paralleler ebener Schichten für ein mittleres $Z$ (Cu) als linear annimmt. Dieser Verlauf

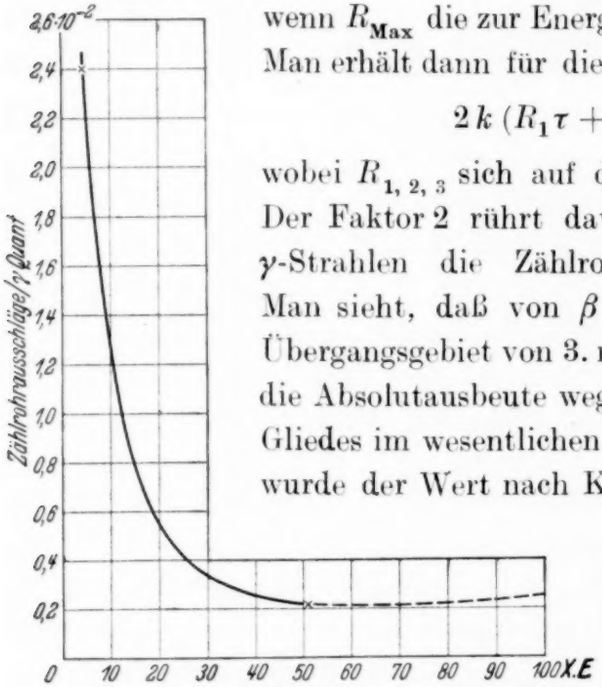


Fig. 2.

[1]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929. — [2]) J. C. Jaeger u. H. R. Hulme, Proc. Roy. Soc. London (A) **153**, 443, 1936. — [3]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, l. c. — [4]) J. Read, Proc. Roy. Soc. London (A) **152**, 402, 1935. — [5]) W. V. Mayneord u. J. E. Roberts, Nature **136**, 793, 1935. — [6]) S. J. M. Allen, siehe Zusammenstellung Handb. d. Exper.-Physik **24** [1]. S. 232. — [7]) H. R. Hulme, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 131, 1935.

entspricht zugleich der Annahme, daß alle Strahlen geradlinig verlaufen und eine bestimmte Reichweite besitzen. Durch Integration über die Schichtdicke $R$ erhält man dann für $k$ den Wert $^1/_4$, bezogen auf den Raumwinkel $4\pi$. Setzt man $\beta$ nach der Energieverteilung der Rückstoßelektronen etwa $= {}^2/_3$, so erhält man für das Ausbeuteverhältnis der Linien 4,7 X-E. zu 51,2 X-E. etwa den Faktor 10 bei einer Absolutausbeute von $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ bei 4,7 X-E. Wir haben nun umgekehrt durch geeignete Wahl von $\beta$ und $k$ den berechneten Kurvenverlauf an die experimentellen Werte für 4,7 und 51,2 X-E. angeglichen ($\beta = 0{,}6$, $k = 0{,}4$). Die erhaltene Ausbeutekurve zeigt Fig. 2.

Bei der guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment dürfte die Kurve 2 den wesentlichen Verlauf angenähert richtig wiedergeben. Am wenigsten gesichert ist der extrapolierte Verlauf im Gebiete großer Wellenlängen. Hier mußte auch schon die Schwächung der ankommenden $\gamma$-Strahlung in der Zählrohrwand berücksichtigt werden.

Es ist noch von Interesse, die Intensitäten der Linien von 20,9 und 23,9 X-E. zu betrachten. Aus dem gefundenen Anteil von 15%, der aus der Kurve sich ergebenden Zählrohrempfindlichkeit von 0,48% und dem Verzweigungsverhältnis von 0,35 für Th C'' ergibt sich für beide Linien zusammen eine Emissionswahrscheinlichkeit von 1,06. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem neuesten von Gamow[1]) und Ellis[2]) für die Energiestufen des angeregten ThPb-Kerns angegebenen Schema.

*Zusammenfassung.* Es wird die Abhängigkeit der Zahl der Zählrohrausschläge von der Wellenlänge der einfallenden $\gamma$-Strahlung untersucht. Als Verlauf ergibt sich mit zunehmender Wellenlänge erst ein starker Abfall, dem ein langsamerer Wiederanstieg folgt. Die Lage des sehr flachen Minimums ist abhängig von der Ordnungszahl des Materials.

Unter der Annahme der Emissionswahrscheinlichkeit 1 und 0,75 für die beiden Wellenlängen von 4,7 und 51,2 X-E. wird die absolute Ausbeute für ein Messingzählrohr zu $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ und $0{,}22 \cdot 10^{-2}$ experimentell bestimmt.

Eine halbempirische Darstellung des Verlaufs der Zählrohrausbeute wird für den gleichen Zähler im Gebiet von 4,7 bis 100 X-E. gegeben.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für viele fördernde Diskussionen und Ratschläge möchte ich Frau Prof. L. Meitner bestens danken.

Ferner danke ich noch Herrn Dr. H.-J. Born für die Herstellung der Präparate.

---

[1]) G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 217, 1934. — [2]) C. D. Ellis, International Conference on Physics I, S. 48, 1935.

# Über die Berechnung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie im Kristallgitter.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 26. März 1936.)

Die von den höheren Gliedern in der Reihenentwicklung der Polarisationsenergie herrührenden Anteile der Gitterenergie werden im Falle des KCl numerisch berechnet. Die Übereinstimmung der berechneten Gitterkonstante mit der Erfahrung verbessert sich dadurch von 4,3 auf 2,7%. Die möglichen Ursachen der noch vorhandenen Abweichung werden besprochen.

Wenn man bei binären Kristallen das Potential der punktförmig gedachten Nachbarionen nach Kugelfunktionen in Reihe entwickelt, so verschwinden bekanntermaßen in der Reihe Glieder desto höherer Ordnung, je symmetrischer das Gitter ist[1]). Speziell im Steinsalzgitter rührt das erste nichtverschwindende Glied von der vierten Kugelfunktion her. Da außerdem eben die im Steinsalzgitter kristallisierenden Alkalihalogenide die typischsten Ionenkristalle sind, so ist es am aussichtsreichsten, die höheren Glieder der von der erwähnten Potentialverteilung verursachten Polarisationsenergie in diesem Typ zu berechnen.

Aus l. c. I (2) folgt für diese Energie

$$W_P = -\frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}} \tag{1}$$

wo $H_1(ss)$ verschwindet, und

$$H_1^2(ss) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty} |R(r)|^2 V^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\varphi \, r^2 \,\mathrm{d}r \tag{2}$$

ist.

$|R(r)|^2$ bedeutet die radiale Dichteverteilung des fraglichen Ions, die man z. B. aus den Hartreeschen Tabellen entnehmen kann und $V$ das Potential der Nachbarionen. Wenn wir jetzt $V$ nach Kugelfunktionen entwickeln, und dann $V^2$ nach den Winkelkoordinaten in (2) integrieren, so folgt [l. c. I (11)]

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[\sum_{i=1}^{6} P_n(\cos\vartheta_i)\right]^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\varphi$$

$$= 12\frac{4\pi}{2n+1}\left\{1 + (-1)^{n/2}\frac{(n-1)(n-3)\ldots 1}{n(n-2)\ldots 2}2\right\} \tag{3}$$

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **95**, 717, 1935. Im folgenden als l. c. I zitiert.

für gerade $n$. Für ungerade $n$ verschwindet dagegen das Integral aus den in l. c. I erwähnten Gründen.

Für die von der $n$-ten Kugelfunktion herrührende Polarisationsenergie folgt also

$$U_{P_n} = -\frac{1}{\delta^{2n+2}} \frac{48\pi}{2n+1} \left\{1 + (-1)^{n/2} \frac{(n-1)(n-3)\dots 1}{n(n-2)\dots 2} 2\right\} \frac{1}{h\bar{\nu}} \int_0^\infty |R(r)|^2 r^{2n+2} \, \mathrm{d}r. \quad (4)$$

Da für KCl schon die anderen Anteile der Gitterenergie berechnet wurden[1]), so führen wir die numerische Berechnung dieser Glieder ebenfalls für KCl durch. In der Tabelle 1 sind die aus (4) mit Hilfe der Hartreeschen Tabellen[2]) berechneten Glieder von $n = 4$ bis $n = 10$ angegeben ($n = 2$ verschwindet). Einen merklichen Beitrag liefert nur das $Cl^-$-Ion, weil eine je höhere Potenz von $r$ wir nach der Dichte der Elektronenwolke mitteln, desto mehr sich das Maximum nach außen verschiebt. Das $K^+$ hat aber infolge der überschüssigen positiven Ladung eine sehr zusammengezogene Elektronenwolke. Aus den erwähnten Gründen ist auch das numerische Ergebnis der Berechnung gegenüber der Wahl der Eigenfunktion sehr empfindlich.

Außer der Polarisationsenergie könnten auch noch die höheren Näherungen der van der Waalsschen Energie in unserem Gitter eine Bedeutung haben. Nach Margenau[3]) lautet die für ein Ionenpaar:

$$W_W = -\left[\frac{1}{\delta^6} \frac{2}{3} \frac{\overline{r_A^2} \cdot \overline{r_K^2}}{h(\overline{\nu_a} + \overline{\nu_K})} + \frac{1}{\delta^8} \frac{\overline{r_A^4} \cdot \overline{r_K^2} + \overline{r_K^4} \cdot \overline{r_A^2}}{h(\overline{\nu_A} + \overline{\nu_K})} + \frac{1}{\delta^{10}} \frac{14}{5} \frac{\overline{r_A^4} \cdot \overline{r_K^4}}{h(\overline{\nu_A} + \overline{\nu_K})}\right], \quad (5)$$

wo das zweite und dritte Glied die höheren Näherungen darstellen. $\overline{r^n}$ bedeutet das Integral von $r^n$ nach der radialen Dichteverteilung und $\bar{\nu}$ einen Frequenzmittelwert, den man z. B. nach l. c. I berechnen kann. $A$ und $K$ beziehen sich auf das Anion und das Kation. Da die ganze van der Waalssche Energie sich außerdem additiv aus den einzelnen Energien der Ionenpaare zusammensetzt, so kann man sich bei der Berechnung der auf ein

[1]) Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1935; Th. Neugebauer, ebenda **90**, 693, 1935. Im folgenden als l. c. II und l. c. III zitiert. — [2]) D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 282, 1933. — [3]) H. Margenau, Phys. Rev. **38**, 747, 1931.

Ionenpaar im Kristall fallenden ganzen van der Waalsschen Energie der von Jones und Ingham[1]) berechneten Tabellen bedienen. Es sei aber bemerkt, daß erstens diese Paare, in denen eine höhere als zweite Potenz von $r$ nach der elektrischen Dichte des $K^+$-Ions gemittelt wird, nach den bei der Berechnung der Polarisationsenergie erwähnten Gründen ganz unbedeutend klein sind. Zweitens hat bei unmittelbaren Nachbarn die Überdeckung der Elektronenwolken eine sehr große Bedeutung, weil die van der Waalsschen Kräfte ja die Wechselwirkung der zwei Elektronenwolken darstellen. Im Gitter der Edelgase haben diese höheren Näherungen bekanntermeise eine verhältnismäßig große Bedeutung, da in diesem lockeren Gitter die Überdeckung der Wolken keine große Rolle spielt. Ganz anders ist es dagegen in Ionengittern. Die Wolken überdecken sich eben in diesem Gebiet am stärksten, wo das Maximum der mit der entsprechenden höheren Potenz von $r$ multiplizierten Dichte liegen würde. Versucht man aber die Überdeckung bei der Berechnung zu berücksichtigen, so nehmen diese Glieder bei Verkleinerung der Gitterkonstante so schnell ab, daß die Zunahme infolge der hohen negativen Potenz von $\delta$ ganz kompensiert wird. Aus den erwähnten Gründen können wir darum nur die Wechselwirkung der $Cl^-$-Ionen untereinander in höherer Näherung berechnen. Wenn wir das zweite Glied von (5) auf diesen Fall anwenden, so erhalten wir mit Hilfe der erwähnten Tabelle von Jones und Ingham die in unserer Tabelle mit $U_{W_8}$ bezeichneten Energiewerte, die aber das berechnete Energieminimum gar nicht mehr verschieben. Das dritte Glied von (5) würde nur mehr ganz unbedeutende Beiträge zur Gitterenergie liefern.

Die übrigen in der Tabelle 1 angegebenen Energien haben die folgende Bedeutung: $U_C$ ist die Coulombsche Energie der punktförmigen Ionen, $U_K$ die von der Eindringung des Kerns des einen Ions in die Wolke des anderen verursachte elektrostatische Energie, $U_E$ ebenfalls die elektrostatische Energie, die von der Überdeckung der Ladungswolken herrührt, $U_F$ die Fermi-Energie und $U_W$ die erste Näherung der van der Waalsschen Energie[2]). $U_{P_{\ddot{u}}}$ bedeutet die von der Überdeckung der Elektronenwolken herrührende Polarisationsenergie, der zufolge der eindringende Teil der Wolke des einen Ions einer erhöhten effektiven Kernladung in der Wolke des anderen ausgesetzt ist[3]).

Das negative Maximum der Gitterenergie liegt also bei 6,1 $a_H$, was von dem gewesenen Wert $3{,}14 \cdot 10^{-8}$ cm = 5,941 $a_H$ um 2,7% verschieden

[1]) J. E. Jones u. A. E. Ingham, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 636, 1925. — [2]) Vgl. l. c. II. — [3]) Vgl. l. c. III. $U_{P_{\ddot{u}}}$ ist dort mit $U_{P_1}$ bezeichnet.

Tabelle 1.

| $\delta$ | $U_C$ | $U_K$ | $U_E$ | $U_F$ | $U_W$ | $U_{P_{ü}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,9 | — 0,2962 | 0,4532 | — 0,5409 | 0,2180 | — 0,0384 | — 0,0381 |
| 6,0 | — 0,2913 | 0,4105 | — 0,4910 | 0,1940 | — 0,0347 | — 0,0333 |
| 6,1 | — 0,2865 | 0,3727 | — 0,4464 | 0,1727 | — 0,0315 | — 0,0292 |
| 6,2 | — 0,2819 | 0,3384 | — 0,4056 | 0,1540 | — 0,0285 | — 0,0257 |
| 6,3 | — 0,2774 | 0,3075 | — 0,3686 | 0,1379 | — 0,0259 | — 0,0226 |
| 6,4 | — 0,2731 | 0,2798 | — 0,3352 | 0,1241 | — 0,0235 | — 0,0199 |
| 6,5 | — 0,2689 | 0,2545 | — 0,3050 | 0,1124 | — 0,0215 | — 0,0176 |

| $\delta$ | $U_{P_4}$ [1]) | $U_{P_6}$ | $U_{P_8}$ | $U_{P_{10}}$ | $U_{W_8}$ | $\Sigma U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,9 | — 0,0074 | — 0,0011 | — 0,0040 | — 0,0007 | — 0,0025 | — 0,2581 |
| 6,0 | — 0,0062 | — 0,0008 | — 0,0029 | — 0,0005 | — 0,0022 | — 0,2584 |
| 6,1 | — 0,0053 | — 0,0007 | — 0,0022 | — 0,0004 | — 0,0019 | **— 0,2587** |
| 6,2 | — 0,0045 | — 0,0005 | — 0,0016 | — 0,0003 | — 0,0017 | — 0,2579 |
| 6,3 | — 0,0038 | — 0,0004 | — 0,0012 | — 0,0002 | — 0,0015 | — 0,2562 |
| 6,4 | — 0,0033 | — 0,0003 | — 0,0009 | — 0,0001 | — 0,0013 | — 0,2537 |
| 6,5 | — 0,0028 | — 0,0003 | — 0,0007 | — 0,0001 | — 0,0011 | — 0,2511 |

ist, ohne die höheren Glieder in der Polarisationsenergie erhält man dagegen die Gitterkonstante mit einem 4,35%igen Fehler (l. c. III). Es sei noch bemerkt, daß der gemessene Wert sich auf normale Temperatur bezieht, die Salzkristalle erleiden jedoch nur eine verhältnismäßig kleine Kontraktion bei der Abkühlung auf den absoluten Nullpunkt, bei KCl kann die Änderung der Gitterkonstante höchstens 0,5% ausmachen[2]), also wäre die Entfernung von zwei Ionen entgegengesetzten Vorzeichens 3,124 Å bei dieser Temperatur. Die Gitterenergie ist von dem von Mayer und Helmholz[3]) halbempirisch bestimmten Wert 0,2669 $e^2/a_H$ um 3% verschieden. Es sei noch bemerkt, daß das letzte in der Tabelle angegebene Glied die Lage des Maximums gar nicht mehr beeinflußt. Höhere Näherungen würden auch noch von dem Überdeckungsgliede der Polarisation $U_{P_{ü}}$ herrühren, welche die noch vorhandene Abweichung zwischen Berechnung und Messungsergebnissen erklären könnten. Doch wäre es sehr schwierig, diese zu berechnen.

---

[1]) Die in l. c. II berechnete Energie $U_{P_2}$ ist darum kleiner als die in dieser Arbeit mit $U_{P_4}$ bezeichnete, weil in der ersteren nur die quadratischen Glieder in dem von der vierten Kugelfunktion herrührenden Gliede berücksichtigt wurden, hier dagegen auch noch die bilinearen zwischen den verschiedenen Nachbarn. — [2]) Vgl. z. B. bezüglich der Berechnung solcher Korrektionen W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, L. Voss, 1934. — [3]) J. E. Mayer u. L. Helmholz, ZS. f. Phys. **75**, 19, 1932.

Aus den in der letzten Spalte angegebenen Summen der verschiedenen Energien würde jedoch nach dem Maximum eine mit abnehmender Gitterkonstante zu langsame Abnahme der negativen Gitterenergie folgen. Diese Schwierigkeit rührt daher, daß die höheren Näherungen der Gitterenergie mit sehr hohen negativen Potenzen von $\delta$ proportional sind und darum den exponentiellen Gang der Fermi-Energie stark kompensieren. Eben bei der Berechnung dieser Glieder sollte man es aber noch berücksichtigen, daß bei starker Zusammenschiebung der Ionen eben der äußerste Teil der Wolken, der für das Zustandekommen dieser Glieder verantwortlich ist, sehr stark deformiert wird. Es liegt aber im Wesen der Sache, daß es sehr schwierig wäre, diese Deformation auch noch zu berücksichtigen.

Der Széchenyi-Gesellschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

*Budapest*, Institut für theoretische Physik der Universität. März 1936.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

# Durchschlagspannung elektrolytischer Sperrschichten.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1936.)

1. Die Maximalspannung elektrolytischer Sperrschichten steigt in dem gesamten, sehr weiten, untersuchten Konzentrationsbereich logarithmisch mit der Verdünnung des Elektrolyten, und zwar sowohl die normale als auch die durch metallhaltige Anionen abnorm erniedrigte Maximalspannung. — 2. Sowohl bei Ta in Na OH-Lösungen als auch bei Al in verschiedenen Elektrolyten ist die Durchschlagspannung fast völlig davon unabhängig, auf welche Dicke die Sperrschicht zuvor durch eine Formierung in einem hochverdünnten Elektrolyten gebracht ist.

Eine für die elektrolytischen auf Ventilmetallen gebildeten Sperrschichten sehr charakteristische Größe ist die Maximalspannung. Sobald sie erreicht ist, tritt eine besondere Art Funkenentladung auf, die eine Weiterformierung unmöglich macht. Die Maximalspannung steigt mit der Verdünnung des Elektrolyten und liegt bei den meisten Elektrolyten in 0,05 n-Lösungen in der Gegend von 450 Volt. In einer früheren Arbeit[1]) war gezeigt worden, daß bei großen Verdünnungen und hohen Maximalspannungen die Maximalspannung linear mit dem Logarithmus der Verdünnung ansteigt. Befindet sich in dem Anion des Elektrolyten ein Metall (wie beispielsweise in $CrO_4''$), so liegt die Maximalspannung um so niedriger, je edler das Metall ist. Es ergeben sich Maximalspannungen bis hinab zu 12 Volt.

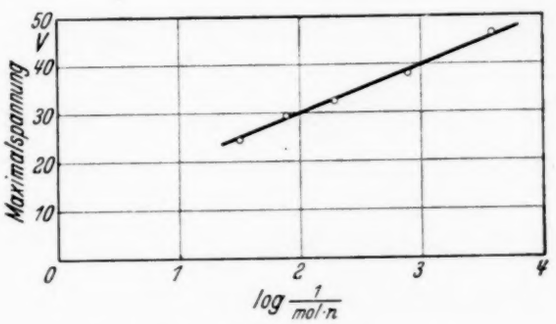



Fig. 1. Abhängigkeit der Maximalspannung von der Verdünnung des Elektrolyten bei Ta in $Na_2PtCl_6$.

Es wurde zunächst untersucht, ob auch für diese abnorm niedrige Maximalspannung das erwähnte Verdünnungsgesetz gilt. Diese Vermutung bestätigte sich durchweg.

Fig. 1 gibt ein Beispiel eines derartigen Zusammenhanges. Sie zeigt, daß das Gesetz in dem ganzen untersuchten Verdünnungsbereich von 30 bis auf

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **9**, 197. 1922.

3800 Liter/Mol gilt. Dabei wurde die Maximalspannung als erreicht angesehen, wenn sich die Spannung innerhalb 10 Minuten um nicht mehr als 1 % änderte.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der für acht Elektrolyte durchgeführten Messungen.

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen Maximalspannung und Konzentration des Elektrolyten $\left(v = \frac{1}{\text{mol n}}\right)$.

| Elektrolyt | Untersuchter Verdünnungsbereich | |
|---|---|---|
| $AuCl_3$ . . . . | 10 bis 3850 Liter/Mol | $U_{max} = 11{,}7 + 12{,}1 \log v$ |
| $Na_2PtCl_6$ . . . | 30 „ 3800 „ | $U_{max} = 10{,}0 + 10{,}0 \log v$ |
| $K_4FeCy_6$ . . . | 7 „ 6000 „ | $U_{max} = 50{,}0 + 12{,}5 \log v$ |
| $KAu(CN)_4$ . . | 20 „ 2000 „ | $U_{max} = 14{,}0 + 16{,}3 \log v$ |
| $NaOH$ . . . . | 0,5 „ 133 „ | $U_{max} = 140 + 227 \log v$ |
| $NaAlO_2$ . . . | 1,5 „ 50 „ | $U_{max} = 303 + 202 \log v$ |
| $C_6H_8O_7$ . . . | 1 „ 10 „ | $U_{max} = 478 + 66 \log v$ |
| $KF$ . . . . . | 6 „ 200 „ | $U_{max} = 320 + 167 \log v$ |

Abnorm verhält sich von allen untersuchten Elektrolyten lediglich $K_2Ni(CN)_4$, dessen Kurve in Fig. 2 wiedergegeben ist.

Für die abnorme Erniedrigung der Maximalspannung durch die Metalle im Anion eine Erklärung zu finden, ist bisher noch nicht gelungen. Es erschien deshalb von Interesse, zu untersuchen, ob die Maximalspannung

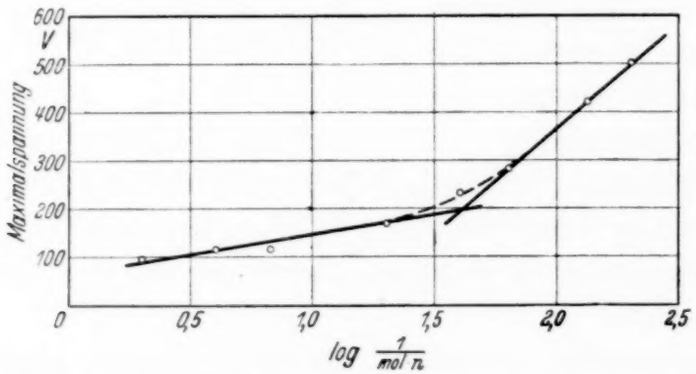



Fig. 2. Abhängigkeit der Maximalspannung von der Verdünnung des Elektrolyten bei Ta in $K_2Ni(CN)_4$.

dadurch in die Höhe getrieben werden kann, daß das Ventilmetall zunächst in einem geeigneten Elektrolyten auf eine höhere Spannung und damit entsprechend größere Sperrschichtdicke formiert und dann in den zu untersuchenden Elektrolyten gebracht wird.

Zu diesen Versuchen wurde Al und Ta benutzt.

1. Ta *und* NaOH-*Lösung.* Ein Ta-Stab wurde in sehr verdünnter NaOH-Lösung formiert und dann in konzentrierte NaOH-Lösung eingetaucht. So ergab sich Tabelle 2.

Tabelle 2. Durchschlagspannung von Ta in NaOH.

| Formierungsspannung | Schichtdicke | Durchschlagspannung |
|---|---|---|
| 61,8 Volt | $51 \cdot 10^{-7}$ cm | 37 Volt |
| 102,9 | 84 | 37 |
| 123,0 | 101 | 39 |
| 164,5 | 135 | 36,5 |
| 185,0 | 152 | 36,5 |
| 206,0 | 169 | 36,5 |
| 247,5 | 203 | 37 |

Hiernach ist die Maximalspannung in diesem Falle von der Dicke der vorher erzeugten Schicht vollkommen unabhängig. Die Sperrschicht schlägt bei etwa 37 Volt durch, ganz einerlei, wie dick sie ist.

2. Al *mit verschiedenen Elektrolyten.* Die Anode aus reinstem Al-Blech wurde in Boraxlösung vorformiert und dann in die in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Elektrolyte mit metallhaltigen Anionen eingetaucht. Sie waren sämtlich bei Zimmertemperatur gesättigt.

Tabelle 3. Durchschlagspannung von Al in verschiedenen Elektrolyten.

| Formierungsspannung | Schichtdicke | Durchschlagspannung | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Kaliumpermanganat | Kaliumferrocyanid | Kaliumbichromat |
| 81,5 Volt | $86 \cdot 10^{-7}$ cm | 70 Volt | 35 Volt | 90 Volt |
| 122,2 | 129 | 76 | 34 | 92 |
| 162,5 | 172 | 81 | 37 | 97 |
| 202,0 | 214 | 80 | 37 | 101 |
| 244,0 | 258 | 83 | 35 | 100 |
| 284 | 300 | 84 | 36 | 105 |

Tabelle 3 zeigt, daß auch bei Al, ebenso wie bei Ta, die Maximalspannung von der Schichtdicke fast völlig unabhängig ist.

Für den Durchschlag einer trockenen Sperrschicht zwischen Metallelektroden war früher ein linearer Zusammenhang zwischen Durchschlagspannung und Schichtdicke festgestellt worden[1]). Es ist schwer einzusehen,

[1]) Gerhard Just, ZS. f. Phys. **82**, 119, 1933; Hans Betz, ebenda **82**, 644, 1933.

weshalb bei einer Elektrolytanode die Durchschlagsfeldstärke verkehrt proportional der Schichtdicke sein sollte. Viel näher liegt die Annahme, daß auch bei Spannungen, die wesentlich kleiner sind als die Formierungsspannung, unmittelbar an der Kathode der Sperrschicht, dem Elektrolyten, stets die volle Formierungsfeldstärke herrscht und, daß das dadurch zustande kommt, daß aus der unmittelbar an die Kathode grenzenden Zone der Sperrschicht solange negative Ladungen zur Anode wegwandern, bis durch die auftretenden positiven Raumladungen die Feldstärke auf den Betrag gebracht ist, bei dem eine hinreichende Nachlieferung von Elektronen von der Kathode her einsetzt. Mit steigender Spannung nimmt dann im wesentlichen nur noch die Dicke der Zone größerer Feldstärke zu. Sobald sie gleich der Gesamtdicke der Sperrschicht geworden ist, setzt die Weiterformierung mit Gittergleiten ein. Das würde erklären, weshalb die Maximalspannung von der Dicke der zuvor erzeugten Sperrschicht unabhängig ist. Das Problem, weshalb die Maximalspannung in Elektrolyten, in denen das Anion Metall enthält, so abnorm niedrig ist, ist damit allerdings wiederum nicht gelöst.

# Refraktion und Dispersion des Deuteriums.

Von **Tage Larsén** in Lund.

(Eingegangen am 30. März 1936.)

Es wird die Refraktion und die Dispersion des Deuteriums zwischen 5790 und 2300 Å experimentell bestimmt. Die Refraktionswerte liegen unter denjenigen von $H_2$, und auch die Dispersionskurve ist etwas flacher. Die Änderung wird größtenteils durch die ungleiche Nullpunktsenergie der beiden Isotope erklärt.

Der Isotopeneffekt bei der Refraktion ist von Lu'en[1]) bei $D_2O$ nachgewiesen worden. Er fand, daß sowohl die Molrefraktion als die Dispersion kleiner als bei $H_2O$ ist, und deutet dies als auf einer Verschiebung der ultravioletten Absorptionsgebiete gegen kürzere Wellenlängen beruhend. Franck und Wood[2]) haben später eine solche Verschiebung bei $D_2O$-Dampf experimentell bestimmt und durch die ungleiche Nullpunktsenergie der Moleküle erklärt. Orr[3]) hat die Differenz in dem Brechungsindex von $H_2$ und $D_2$ gemessen und bei $D_2$ einen kleineren Wert gefunden. Auch bei $H_2Se$ und $D_2Se$ ist ein gleiches Verhalten festgestellt worden[4]). Eine Absolutbestimmung der Refraktion und Bestimmung des Dispersionsverlaufes bei $D_2$ war die Absicht der vorliegenden Untersuchung. Da $H_2$ zu den am genauesten und über das größte Wellenlängengebiet untersuchten Gasen gehört[5]), kann man damit leicht und sicher Vergleichungen machen. Die beiden Modifikationen para- und ortho-$H_2$ weisen keine merkliche Differenz auf, wie von Cuthbertson[6]) festgestellt worden ist.

Die Untersuchung wurde mit einem Jaminschen Interferentialrefraktometer mit Quarzoptik nach der Puccianti-Kochschen Methode mit kombinierter Bestimmung des Absolutwertes des Brechungsexponenten und des Dispersionsverlaufs ausgeführt. Die Aufstellung der Apparatur und die Ausführung der Messungen sind wohlbekannt; auf sie näher einzugehen dürfte nicht nötig sein. Das Deuterium wurde durch Elektrolyse nach dem Gaedeschen Prinzip mit Spülelektrode aus einer 10%igen $D_2SO_4$-Lösung dargestellt, die nach Angaben des Herstellers (Norsk Hydro-Elektrisk

[1]) Daniel B. Luten, Phys. Rev. **45**, 161, 1934. — [2]) J. Franck u. R. Wood, ebenda **45**, 667, 1934. — [3]) W. J. C. Orr, Nature **135**, 793, 1935. — [4]) O. E. Frivold, O. Hassel u. T. Skjulstad, Phys. ZS. **37**, 134, 1936. — [5]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 151, 1909; J. Koch, Nov. Act. Ups. (4) **2**, Nr. 5, 1909; Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **8**, Nr. 20, 1912; M. Kirn, Ann. d. Phys. **64**, 566, 1921. — [6]) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 517, 1933.

Kvælstofaktieselskab) 99,5 % $D_2$ enthalten soll. Das Gas wurde über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknet, danach durch ein Rohr mit Kokosnußkohle in flüssiger Luft geführt, und zuletzt in einem Behälter aufgesammelt. Von diesem konnten so mit Hilfe einer Quecksilbervorrichtung passende Mengen in das Interferometer eingeführt werden. Die Zählung der Streifen (ungefähr 200) wurde für die grüne Hg-Linie ausgeführt. Die Summe der Drucke vor und nach der Zählung lag in der Nähe von 760 mm Hg, wodurch man die Berechnung des Mascartschen Druckkoeffizienten umgeht. Die Temperatur war durchschnittlich 20,5°.

Als Mittelwert aus 34 Einzelmessungen ergab sich für die Wellenlänge 5462,25 Å (auf 0°, 760 mm Hg und 45° geographische Breite reduziert) $(n_0 - 1) = 137{,}66 \cdot 10^{-6}$. Dabei ist die letzte Ziffer wegen der $H_2$-Beimengung mit — 1 korrigiert worden. Der Fehler dürfte höchstens 0,03 % betragen. Der gefundene Wert ist geringer als derjenige bei $H_2$, $(n_0 - 1) = 139{,}66 \cdot 10^{-6}$ (Mittel aus Cuthbertsons, Kochs und Kirns Messungen), um $2{,}00 \cdot 10^{-6}$ oder 1,45 %. Orr findet eine Differenz von $1{,}23 \cdot 10^{-6}$. Dies ist mit der hier gefundenen kaum vereinbar, und ich hoffe in einer späteren Veröffentlichung darauf näher eingehen zu können. Der Dispersionsverlauf ist in Tabelle 1 gegeben. Auch hier findet man eine schwache Diskrepanz gegen $H_2$. Die Verhältnisse sind demgemäß analog wie bei $D_2O$.

Tabelle 1.

| $\lambda$ in Å | $(n_0 - 1) \cdot 10^7$ | $\lambda$ in Å | $(n_0 - 1) \cdot 10^7$ | $\lambda$ in Å | $(n_0 - 1) \cdot 10^7$ | $\lambda$ in Å | $(n_0 - 1) \cdot 10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5792,26 | 1372,71 | 3802,72 | 1415,99 | 2753,60 | 1491,52 | 2380,74 | 1550,97 |
| 5771,20 | 1373,13 | 3342,44 | 1439,48 | 2675,78 | 1501,40 | 2346,17 | 1558,39 |
| 5462,25 | 1376,60 | 2926,25 | 1472,47 | 2577,07 | 1515,82 | 2302,83 | 1568,02 |
| 4917,41 | 1385,03 | 2894,45 | 1475,60 | 2464,81 | 1534,71 | | |
| 4109,25 | 1404,83 | 2760,54 | 1490,59 | 2447,65 | 1537,83 | | |

Die Darstellung der Versuchsergebnisse mit einer Dispersionsformel von gewöhnlichem Typus, $R = \frac{3}{2} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{A_n}{\lambda_n^{-2} - \lambda^{-2}}$ ($A_n$ und $\lambda_n$ Konstanten), fordert mindestens zwei Terme. Dies geht aus der Tabelle 2 hervor, wo die Werte der den Messungsergebnissen am besten angepaßten eintermigen Formel (1) mit den experimentell bestimmten zusammengestellt sind. Es tritt ein deutlicher Gang auf. Eine zweitermige Formel (2) ist aber genügend und gibt den Dispersionsverlauf ohne Gang und mit einer maximalen Abweichung von 12 Einheiten der letzten Ziffer wieder. Doch reicht die Meßgenauigkeit nicht aus, um sämtliche vier Konstanten mit einiger Ge-

nauigkeit zu bestimmen. Formel (2) dient demnach nur als Interpolationsformel.

$$R = \frac{1\,750\,198 \cdot 10^{-4}}{1\,305\,075 - \lambda^{-2} \cdot 10^{-4}} \qquad (\lambda \text{ in cm}) \tag{1}$$

$$R = \frac{5\,352\,593 \cdot 10^{-5}}{952\,651 - \lambda^{-2} \cdot 10^{-4}} + \frac{1\,459\,938 \cdot 10^{-4}}{1\,871\,420 - \lambda^{-2} \cdot 10^{-4}}. \tag{2}$$

Tabelle 2.

| $\lambda$ in Å | Refraktionswerte, $R \cdot 10^7$ | | Differenz beob.—ber. |
|---|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet (1) | |
| 5792,26 | 1372,68 | 1372,41 | + 27 |
| 5771,20 | 1373,10 | 1372,65 | + 45 |
| 5462,25 | 1376,57 | 1376,42 | + 15 |
| 4917,41 | 1385,00 | 1384,96 | + 4 |
| 4109,25 | 1404,80 | 1404,82 | — 2 |
| 3802,72 | 1415,96 | 1416,11 | — 5 |
| 3342,44 | 1439,44 | 1439,82 | — 38 |
| 2926,25 | 1472,43 | 1472,87 | — 44 |
| 2894,45 | 1475,56 | 1476,07 | — 51 |
| 2760,54 | 1490,55 | 1490,99 | — 44 |
| 2753,60 | 1491,48 | 1491,83 | — 35 |
| 2675,78 | 1501,36 | 1501,79 | — 43 |
| 2577,07 | 1515,78 | 1515,99 | — 21 |
| 2464,81 | 1534,67 | 1534,62 | + 5 |
| 2447,65 | 1537,79 | 1537,75 | + 4 |
| 2380,74 | 1550,93 | 1550,71 | + 22 |
| 2346,17 | 1558,35 | 1557,94 | + 41 |
| 2302,83 | 1567,98 | 1567,57 | + 41 |

Die Änderung des Dispersionsverlaufs beim Übergang von $H_2$ zu $D_2$ weist auf eine Verschiebung der ultravioletten Absorptionsgebiete gegen kürzere Wellenlängen hin. Beim Versuch, eine solche Verschiebung zu erklären, wird wegen der äußerst komplizierten Verhältnisse von der näheren Struktur der Banden und Kontinua abgesehen, und nur solche Tatsachen herangezogen, die eine durchgehende Lagenänderung der Absorptionsstellen veranlassen können. Zwei Möglichkeiten kommen dabei hauptsächlich in Betracht, nämlich eine Differenz in den zu den Banden gehörenden Elektronensprüngen und eine Differenz in der Nullpunktsenergie. Die im ersten Falle zu erwartende Verschiebung ist klein, etwa 20 $cm^{-1}$, und nicht sicher bekannt. Im anderen Falle, welcher auf einer Lagenänderung des tiefsten Schwingungsniveaus im Grundzustand des Moleküls beruht, wird eine Änderung von etwa 630 $cm^{-1}$ auftreten. Dies macht sich insbesondere bei der Einsetzungsstelle der kontinuierlichen Absorption bemerkbar, die mit einem entsprechenden Betrag nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird.

Aber auch im diskreten Spektrum ist im ganzen ein ähnlicher Effekt zu erwarten. Eine durchgehende Verschiebung von etwa 650 $cm^{-1}$ von $H_2$ zu $D_2$ wäre somit zu erwarten.

Aus Formel (1) berechnet sich eine Eigenfrequenz bei 114 240 $cm^{-1}$ (875 Å), d. h. in der Nähe der Stelle, wo das Kontinuum einsetzen soll (etwa 119000 $cm^{-1}$) und mag den Schwerpunkt der Absorption repräsentieren. Indem man diese Eigenfrequenz 650 $cm^{-1}$ gegen längere Wellen verschiebt, erhält man also eine Dispersionsformel, die für $H_2$ anwendbar sein sollte. Tatsächlich findet man dabei, daß der Refraktionswert bei $H_2$ ($\lambda = 5462{,}25$ Å) um 1,19% (1,45% gefunden) höher als bei $D_2$ liegen würde. Auch die Änderung der Dispersion steht hiermit in Einklang. In Tabelle 3 sind die experimentell bestimmten und die berechneten Verhältnisse der Refraktionswerte für zwei extreme Wellenlängen zusammengestellt. Es bleibt dennoch eine schwache Diskrepanz unerklärt, die aber als die Versuchsfehler überschreitend angesehen werden muß, und es verdient erwähnt zu werden, daß eine Verschiebung von 810 $cm^{-1}$ die Dispersionskurven beinahe zur Deckung bringen würde. Eine quantitative Übereinstimmung ist aber nicht zu erwarten, teils wegen der Ausbreitung der Absorption über ein so großes Gebiet, woraus folgt, daß man nicht mit einer einzigen Eigenfrequenz auskommen kann, und teils dadurch, daß von dem ungleichen Aussehen des diskreten Spektrums bei $H_2$ und $D_2$ ganz abgesehen worden ist. Die Übereinstimmung dürfte deshalb als genügend betrachtet werden.

Tabelle 3.

| $\lambda$ in Å | $R_{H_2}/R_{D_2}$ | |
|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet |
| 5462,25 | 1,0145 | 1,0119 |
| 2302,83 | 1,0167 | 1,0134 |

Für die Anregung zu dieser Arbeit und stetiges Interesse bei ihrer Durchführung bin ich dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, zu Dank verpflichtet.

*Lund*, Phys. Inst. der Universität, März 1936.

(Publikasjoner fra Chr. Michelsens Institutt No. 70.)

# Zur numerischen Berechnung der Potentialkurven des Wasserstoffmolekülions.

Von **G. Steensholt** in Bergen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1936.)

Das Wasserstoffmolekülion ist in der Literatur theoretisch sehr eingehend studiert worden[1]), und der allgemeine Charakter seiner Eigenzustände ist gut bekannt. Numerisch scheint aber kein so großes Material vorzuliegen, und, angeregt durch eine Frage der experimentellen Bandenspektroskopiker, haben wir einige diesbezüglichen Rechnungen angestellt, deren Ergebnis wir in der vorliegenden Note kurz mitteilen werden.

Die allgemeine quantenmechanische Theorie des Problems wollen wir hier nicht wieder erörtern, sondern verweisen auf die Literatur. Wir haben nach der von Hylleraas (l. c.) gegebenen Methode gerechnet und dabei die in den Fig. 1 und 2 dargestellten Resultate erhalten[2]). Als Abszissen sind hier die Kernabstände (in atomaren Einheiten) und als Ordinaten die Gesamtenergie (= Elektronenenergie + potentielle Energie der Kerne), (ebenfalls in atomaren Einheiten), aufgetragen.

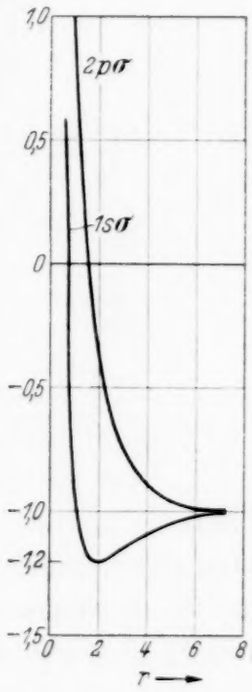



Fig. 1.

In der Literatur liegen umfangreichere numerische Rechnungen von Teller[3]) vor. Unsere Resultate stimmen im allgemeinen gut überein, es treten aber auch gewisse Unstimmigkeiten auf. So gibt Teller an, daß der Zustand $2\,p\,\sigma$ ein, wenn auch sehr kleines Minimum haben solle, ein Resultat, das wir nicht haben bestätigen können. Unter den hier untersuchten Zuständen haben sich nur die Zustände $2\,p\,\pi$, $3\,d\,\sigma$ und $4\,f\,\pi$ als stabil erwiesen. In der Tabelle 1 haben wir für diese Zustände die Gleichgewichtsdaten zusammengestellt. Die genaue Festlegung der Gleichgewichtsdaten ist wegen des sehr flachen Verlaufs der Potentialkurven schwierig, und die angegebenen Daten sind daher nicht sehr genau.

[1]) Vgl. E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931 wo man ausführliche Literaturangaben findet. — [2]) In der Fig. 1 ist der Grundzustand nach Hylleraas (l. c.) eingezeichnet. — [3]) E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930.

Tabelle 1.

| Zustand | Gleichgewichtsabstand | Energieminimum | Dissoziationsenergie | $\omega_e$ cm$^{-1}$ | $B_e$ cm$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $2p\pi$ | 7,5 | — 0,270 | 0,020 | 411 | 2,11 |
| $3d\sigma$ | 8,6 | — 0,350 | 0,100 | 527 | 1,61 |
| $4f\pi$ | ca. 18,5 | — 0,143 | 0,032 | 150 | 0,35 |

Vom theoretischen Standpunkte aus ist das Entstehen von experimentell beobachtbaren Banden sehr unwahrscheinlich, besonders wegen der enormen Änderungen des Kernabstandes. Der Vollständigkeit halber haben wir

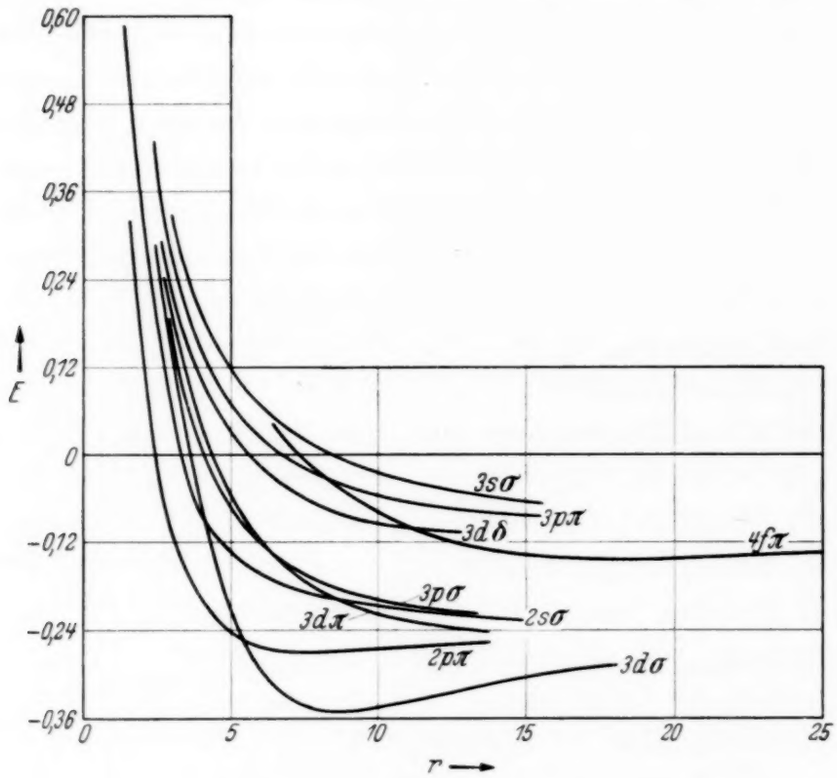


Fig. 2.

aber dennoch die Oszillationsfrequenzen und Rotationsenergiekonstanten der stabilen Zustände berechnet und in der obigen Tabelle zusammengestellt. Die Möglichkeit des experimentellen Nachweises eines Bandenspektrums von $Hg^+$ muß den Spektroskopikern überlassen bleiben.

Eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt an anderer Stelle.

Die obigen Rechnungen wurden auf Aufforderung von Dr. E. A. Hylleraas durchgeführt, wofür ich ihm bestens danke.

# Über Radioaktivität von Gläsern[1]).

Von **Adolf Trost** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. März 1936.)

Eine Reihe von Glassorten sendet infolge radioaktiver Verunreinigung eine relativ leicht absorbierbare Strahlung aus, die bei Zählrohren, die in solches Glas eingeschmolzen sind, stark vermehrte Impulszahlen hervorruft.

Bei Untersuchungen über die Ultrastrahlung stellte G. Pfotzer in unserem Stuttgarter Institut fest, daß von seinen in Glas eingeschmolzenen Zählrohren solche mit dünnen Metallwänden ($^1/_{10}$ mm) mehr Impulse pro Minute gaben als solche mit dicken Metallwänden (1 mm) bei sonst gleicher Bauart. Er stellte weiterhin fest, daß der Unterschied in der Impulszahl zwischen dickwandigen und dünnwandigen Zählrohren sich nicht änderte, wenn die Zählrohre in 5 cm Blei eingepackt wurden.

Für diesen Effekt gab es drei Erklärungsmöglichkeiten:

1. Die dünnwandigen Zählrohre arbeiteten fehlerhaft.
2. Die Ultrastrahlung verursachte den Effekt
   a) durch Bildung von leicht absorbierbarer Sekundärstrahlung im Glas;
   b) durch induzierte Radioaktivität des Glases.
3. Das verwendete Glas war radioaktiv.

Mit einer einfachen Anordnung konnte der Effekt sehr deutlich reproduziert und seine Ursache teilweise geklärt werden (Fig. 1):

Ein Zählrohr aus Kupferblech von 0,05 mm Stärke befand sich in einem luftdichten zylindrischen Gefäß, dessen Mantel aus Ilmenauer Fischerglas bestand. Ein Zylinder aus 3 mm Al konnte wahlweise in die Stellung I oder über das Zählrohr in die Stellung II gebracht werden. Befand sich der Zylinder in der Stellung I, wo er ohne Einfluß auf das Zählrohr war, so erhielt man 32 Impulse pro Minute, brachte man ihn jedoch in die Stellung II, in der er eine abschirmende Wirkung auf das Zählrohr ausüben konnte, so ging die Impulszahl auf 12 pro Minute zurück. Damit war erwiesen, daß der Effekt nicht durch fehlerhaftes Arbeiten dünnwandiger Zählrohre erklärt werden konnte, sondern daß er von einer leicht absorbierbaren Strahlung herrühren mußte. Die Größe des Effekts machte außerdem die Erklärungsmöglichkeit 2 b (durch Ultrastrahlung induzierte Radioaktivität) sehr unwahrscheinlich.

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Württemberg der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Tübingen am 1. Februar 1936.

Zur weiteren Untersuchung wurde ein Zählrohr aus 0,03 mm starkem Kupferblech gebaut (Längsschnitt 4,4 $cm^2$), das mit Argon von 700 mm + Alkohol von 30 mm Druck gefüllt wurde. Dadurch, daß die Füllung nahezu Atmosphärendruck hatte, konnte mit ihm trotz der dünnen Wandung in freier Luft gearbeitet werden. Die Ergebnisse der ersten, ohne Bleiabschirmung ausgeführten Versuche, zeigt Tabelle 1a. Die Impulszahl wird um 21,9 ($\pm$ 2,5) Impulse/Minute erhöht, wenn über das Zählrohr ein 1,3 mm starkes Rohr aus Fischerglas geschoben wird. Die Impulszahl sinkt durch Abschirmung der $\beta$-Strahlung aus der Umgebung um etwa 3,5 Impulse pro Minute, wenn ein 1 mm starkes Messingrohr über das Zählrohr geschoben wird. Um zu entscheiden, ob die Ultrastrahlung durch Bildung von Sekundärstrahlung im Glas den Effekt hervorruft, wurde das Glasrohr einmal über und einmal unter das Zählrohr gebracht. Würde nämlich Sekundärstrahlung der Ultrastrahlung den Effekt verursachen, so müßte man bei den beiden Messungen verschiedene Impulszahlen erwarten. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergaben sich dieselben Impulszahlen, doch wurde die Meßgenauigkeit nicht sehr weit getrieben.

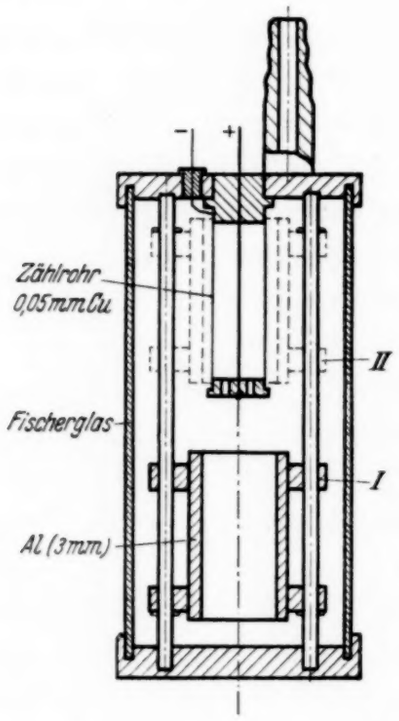



Fig. 1. Anordnung zum Nachweis der Glasstrahlung.
Stellung I: 32 Impulse/Minute.
Stellung II: 12 Impulse/Minute.

Es schien nämlich aussichtsreicher, diesen Versuch bei Bleiabschirmung zu wiederholen, um die Umgebungsstrahlung zu unterdrücken (Tabelle 1b). Die Ergebnisse waren auch bei der höheren Meßgenauigkeit dieselben wie ohne Abschirmung. Die Meßergebnisse sprechen also dafür, daß der Effekt nicht von der Ultrastrahlung, sondern von einer Radioaktivität des Glases herrührt.

Dies wurde durch Untersuchung verschiedener Glassorten eindeutig bestätigt (Tabelle 1c). Die Abschirmung war etwas besser als bei den in Tabelle 1b angeführten Versuchen, so daß der Nulleffekt des Zählrohrs statt 12,2 nur 9,1 Impulse/Minute betrug. Es zeigte sich, daß der Effekt von der Glasart stark abhängig ist. Den höchsten Effekt zeigte von den untersuchten Gläsern das Ilmenauer Glas „Fischer prima" mit 25,4 Impulsen pro Minute. Es ist bemerkenswert, daß bei dem hier verwendeten Glasrohr der

Effekt größer war als bei dem in den vorhergehenden Versuchen verwendeten Glasrohr derselben Glassorte, was auf einen Einfluß kleiner, bei verschiedenen Gläsern verschieden starker Beimengungen hinweist. Auch mit gewöhnlichem Thüringer Glas erhielt man einen großen Effekt. Einen schwachen Effekt zeigte das Jenaer Geräteglas und das Jenaer Felsenglas. Kein Effekt war bei Jenaer Normalglas und bei Supremaxglas vorhanden (daß die Werte niedriger liegen als bei dem Versuch ohne Glas ist vermutlich reell und auf die Abschirmung von $\beta$-Strahlung aus der Umgebung zurückzuführen).

Tabelle 1. Messungen mit einem Zählrohr aus Cu von 0,03 mm Wandstärke.

a) Untersuchung an Fischerglas (1,3 mm Wandstärke); nicht abgeschirmt.

| Anordnung | Zählrohr allein | Metall | Metall + Glas | Glas | Glas oben | Glas unten |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Impulse pro Min. | 26,2 ± 1,15 | 22,8 ± 2,2 | 44,6 ± 3,0 | 48,1 ± 2,2 | 31,2 ± 1,8 | 31,0 ± 1,8 |

b) Untersuchung an Fischerglas (1,3 mm Wandstärke); Abschirmung etwa 5 cm Pb.

| Anordnung | Zählrohr allein | Glas | Glas oben | Glas unten |
|---|---|---|---|---|
| Impulse pro Min. | 12,2 ± 0,7 | 32,0 ± 1,5 | 18,7 ± 1,1 | 18,9 ± 1,1 |

c) Untersuchung verschiedener Glassorten; mit Blei abgeschirmt.

| Ohne Glas | Glassorte und Dicke | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fischer prima 1,0 mm | Gewöhnl. Thür. Glas 0,9 mm | Jenaer Geräteglas 0,8 mm | Jenaer Felsenglas 1,6 mm | Jenaer Normalglas 1,5 mm | Supremax-glas 2,3 mm |
| 9,1 ± 0,5 | 34,5 ± 2,6 | 16,6 ± 1,4 | 11,1 ± 1,1 | 11,1 ± 1,1 | 8,2 ± 0,9 | 8,2 ± 0,9 |
| | Starker Effekt | | Schwacher Effekt | | Kein Effekt | |

Die von den Fabriken angegebenen chemischen Zusammensetzungen der Gläser zeigen keinen Bestandteil, der für den Effekt verantwortlich gemacht werden könnte, da die wesentlichen Bestandteile der aktiven Gläser auch in inaktiven Gläsern vorhanden sind. Die Ursache ist daher in kleinen Beimengungen zu suchen. Damit kann aber aus Intensitätsgründen die Ultrastrahlung nicht die Ursache der beobachteten Aktivität sein, sondern die Ursache ist in einer mehr oder weniger starken Radioaktivität der Gläser zu suchen, die durch kleine radioaktive Verunreinigungen hervorgerufen

wird. Da die Strahlung schon von Bruchteilen von mm Metall stark absorbiert wird, dürfte die beobachtete Strahlung im wesentlichen radioaktive $\beta$-Strahlung sein.

Um zu untersuchen, ob nicht oberflächlich angelagerte Emanation die Ursache sein kann, wurde radioaktives Fischerglas gereinigt mit Chromschwefelsäure, dann mit konzentrierter Salzsäure und anschließend mit verdünnter Salzsäure. Der Effekt blieb vollkommen erhalten. Er betrug in diesem Falle $(25{,}1 \pm 1{,}8)$ Impulse/Minute bei einem Zählrohr von 0,25 mm Wandstärke (Messing) und 46 $cm^2$ Längsschnitt.

Auch bei Zählrohren mit größerer Wandstärke ist ein kleiner Effekt vorhanden. Ein Zählrohr aus 0,85 mm starkem Messingblech gab bei 92 $cm^2$ Längsschnitt mit Fischerglas einen Effekt von $(1{,}64 \pm 0{,}49)$ Impulse/Minute. Die Ursache dieses kleinen Effekts dürfte im wesentlichen in der $\gamma$-Strahlung des radioaktiven Glases zu suchen sein.

R. Auer konnte im Institut die Radioaktivität von Fischerglas auch mit der Ionisationskammer eindeutig nachweisen.

Es erweist sich also als zweckmäßig, Zählrohre mit geringerer Wandstärke oder solche mit dicker Metallwand, die an den Seiten keine oder nur dünne Isolatoren zwischen Zähldraht und Metallzylinder haben, in das nicht aktive Normalglas einzuschmelzen. Normalglas hat im übrigen nach unseren Beobachtungen auch den großen Vorzug, Dämpfe nur in viel geringerem Maße zu absorbieren als andere Gläser, was bei Zählrohren im Hinblick auf zeitliche Konstanz und Temperaturabhängigkeit sehr wesentlich ist [1]). Darauf soll in anderem Zusammenhang später eingegangen werden.

Herrn Prof. Regener möchte ich für das fördernde Interesse an diesen Untersuchungen herzlich danken. Dank gebührt außerdem den Herren G. Pfotzer, R. Auer, K. Dreyer und H. Rathgeber für wertvolle Mitteilungen ihrer Beobachtungen.

*Stuttgart*, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, 28. März 1936.

[1]) A. Trost, ZS. f. techn. Phys. **16**, 407, 1935.

# Eine neue Methode zur Registrierung von Zählrohrkoinzidenzen, Diskussion und Messung der bei Koinzidenzzählungen zu berücksichtigenden Korrekturen.

Von **Alfred Ehmert** und **Adolf Trost** in Stuttgart.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1936.)

Es wird eine neue und sehr einfache Methode zur Registrierung von Zählrohrkoinzidenzen beschrieben. Im Zusammenhang damit wird auf die Begriffe „Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählrohrs", „Auflösungsvermögen des Zählrohrs" und „Auflösungsvermögen der Koinzidenzanordnung" eingegangen. Diese Größen werden für den vorliegenden Fall mit dem Verstärker nach neuen leistungsfähigen Methoden, zum Teil außerdem mit dem Kathodenstrahloszillographen gemessen. Übereinstimmend wird das Auflösungsvermögen unserer Zählrohre zu $1 \cdot 10^{-3}$ sec und das der Koinzidenzanordnung zu $2 \cdot 10^{-5}$ sec bestimmt. Die Ansprechwahrscheinlichkeit unserer Zählrohre auf Ultrastrahlungsteilchen ergibt sich zu $1{,}0003 \pm 0{,}0031$. Bei etwa 805 mm Hg (einschließlich Gebäude und Zählrohrwände) finden wir die Zahl der senkrecht einfallenden Teilchen zu $0{,}0090 \pm 0{,}0004\,\mathrm{cm^{-2}\,sec^{-1}}$. Ein indirekter Vergleich mit Zählrohrmessungen zeigt, daß (innerhalb der Genauigkeit unseres Vergleichs) alle Ultrastrahlungsteilchen koinzidenzfähig sind, sofern überhaupt ein Zählrohr auf sie anspricht. Die spezifische Ionisation der Ultrastrahlungsteilchen wird zu $106 \pm 5$ J/cm bestimmt.

Die von Kolhörster[1]) eingeführte Methode, koinzidierende Entladungen Geiger-Müllerscher Zählrohre[2]) abzuzählen, hat sich zur Erforschung der Ultrastrahlung sehr bewährt. Dementsprechend wurden die Methoden zur Aussonderung und Abzählung der Koinzidenzen immer wieder verbessert. Ursprünglich wurden die Registrierstreifen zweier Elektrometer mühsam verglichen. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die elektrische Aussiebung und Zählung der Koinzidenzen mit dem Doppelgitterröhrenverstärker nach Bothe[3]) oder mit dem Parallelröhrenverstärker nach Rossi[4]). Beide Verstärker wurden mehrfach ausgebaut und so den immer steigenden Anforderungen an das Auflösungsvermögen angepaßt[5]). Dabei wurden die Apparate zunehmend komplizierter. Dasselbe trifft für einige

[1]) W. Kolhörster, Naturwissensch. **16**, 1045, 1928. — [2]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929. — [3]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1930. — [4]) B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930. — [5]) L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **39**, 403, 1932; L. F. Curtiss, Bur. of Stand. Journ of Res. **9**, 815, 1932; Th. H. Johnson u. J. C. Street, Journ. Franklin Inst. **215**, 239, 1933; A. Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934; D. Hsiung, Phys. Rev. **46**, 635, 1934; J. Clay u. P. H. Clay, Physica **11**, 1042, 1935.

andere Anordnungen zu, die auf anderen Aussonderungsmethoden aufgebaut wurden[1][2]). Eine grundsätzlich abweichende, einfache Methode hat Hummel[3]) angegeben. Diese Methode, bei welcher die Zählrohre in Serie geschaltet werden, beruht auf der Erzwingung des Abreißens der Entladung durch äußere Schaltmittel. Denn die Entladung in den mit der bisher üblichen Gasfüllung versehenen Zählrohren reißt erst dann endgültig ab, wenn die Spannung am Zählrohr auf einen Mindestbetrag, eben die Abreißspannung abgesunken ist. Bei der Kleinheit der auftretenden Ströme kann dies nur mit Ableitwiderständen der Größenordnung von $10^9$ Ohm erreicht werden.

Der eine von uns[4]) hat kürzlich durch Untersuchungen mit Hilfe des Kathodenstrahloszillographen gezeigt, daß bei solchen Zählrohren die Entladungsdauer bis zu $10^{-2}$ sec betragen kann. Sie wird noch größer, wenn, wie in der Hummelschen Anordnung bei Koinzidenzen, große Kapazitäten aufzuladen sind. Dadurch ist das Auflösungsvermögen dieser Anordnung sehr begrenzt. Außerdem treten bei solchen Zählrohren um so leichter Nachentladungen auf, je größer die bei der Entladung durch das Zählrohr transportierte Ladungsmenge ist. Dies erklärt die von Hummel[5]) beobachtete, äußerst störende Erscheinung, daß Serien von zwei oder mehr sich sehr rasch folgenden und offenbar zusammengehörigen Koinzidenzen auftreten.

Grundsätzlich anders als die gewöhnlichen Zählrohre verhalten sich nach Trost[4]) Zählrohre, die einen Alkoholzusatz von einigen mm Druck haben.

Bei diesen Zählrohren reißt die Entladung auch ohne Vorschaltwiderstand von selbst ab, da im Zählrohr eine die Anode (Zähldraht) abschirmende Raumladung gebildet wird. Das Abreißen erfolgt deshalb immer dann, wenn eine ganz bestimmte, nur von der Betriebsspannung abhängige Ladungsmenge durch das Zählrohr transportiert wird. Die Spannungsaufladung des Zähldrahtes dagegen ist deshalb von der durch die Entladung aufzuladenden Kapazität und vom Ableitwiderstand abhängig. Vom letzteren deshalb, weil die Abführung der Raumladung auf die Elektroden eine Zeit braucht, die größer als die Zeitkonstante der Ableitung sein kann.

---

[1]) J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **71**, 778, 1931. — [2]) G. Medicus, ebenda **74**, 351, 1932. — [3]) J. N. Hummel, ebenda **70**, 765, 1931. — [4]) A. Trost, ZS. f. techn. Phys. **16**, 407, 1935. Das Verhalten der Zählrohre mit Dampfzusatz wird in anderem Zusammenhang noch eingehend untersucht, darüber soll später berichtet werden. — [5]) J. N. Hummel, Naturwissensch. **22**, 170, 1934.

Ferner haben die so arbeitenden Zählrohre einen großen und sicher reproduzierbaren „Konstanzbereich", in welchem die Entladungszahl von der Betriebsspannung weitgehend unabhängig ist. Dies trifft auch dann noch zu, wenn der Vorschaltwiderstand kleiner als $10^5$ Ohm ist. In diesem Falle würde bei gewöhnlichen Zählrohren eine Dauerentladung eintreten.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden Zählrohre mit einer Füllung von 10 mm Alkoholdampf und 90 mm technischem Argon verwendet. Die Kathode bestand aus einem Messingzylinder von 45 mm innerem Durchmesser und die Anode aus blankem Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser. Die wirksame Zählrohrlänge betrug 142 mm. Die Zählrohre waren in Jenaer Normalglas[1]) eingeschmolzen. Sie begannen bei 1200 Volt zu zählen und gaben bis zu 1400 Volt konstante Impulszahlen. Bei höheren Spannungen traten Nachentladungen auf. Diese sind bei der Beobachtung am Kathodenstrahloszillographen sofort als solche zu erkennen. Als Betriebsspannung wurde 1340 Volt gewählt.

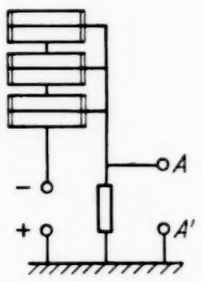


Fig. 1.
Die Koinzidenzschaltung.

*Eine einfache Methode zur Registrierung von Koinzidenzen* ergibt sich aus der Tatsache, daß bei jeder Entladung die gleiche Ladungsmenge durch das Zählrohr transportiert wird. Man braucht nur die Zählrohre, deren Koinzidenzen beobachtet werden sollen, auf einen *gemeinsamen* Ableitwiderstand wirken zu lassen, also die Zählrohre gewissermaßen parallel zu schalten (Fig. 1). Bei Einfachimpulsen, Zweifachkoinzidenzen, Dreifachkoinzidenzen erhält man dann am Punkt $A$ der Schaltung nach Fig. 1 Spannungsstöße einfacher bzw. doppelter bzw. dreifacher Größe.

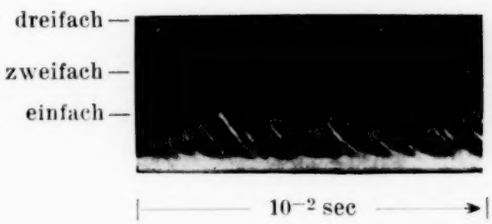


Fig. 2.
Einzelentladungen, Zweifachkoinzidenzen und Dreifachkoinzidenz bei einem Ableitwiderstand von $9 \cdot 10^6$ Ohm.

Fig. 2 und 3 zeigen den Spannungsverlauf bei $A$ für drei nach Fig. 1 geschaltete Zählrohre, die in Koinzidenzanordnung senkrecht übereinandergelegt waren. Wir hatten bei $A$ und $A'$ das eine Plattenpaar eines Kathodenstrahloszillographen angeschlossen. Mit dem andern Plattenpaar wurde in der üblichen Weise die zeitliche Auseinanderziehung vorgenommen. Wir benutzten dazu eine Kippschwingung. Der Zeitmaßstab ist deshalb nicht über den ganzen Bereich derselbe. Der Spannungsmaßstab hingegen ist linear. Die Höhe der Einzel-

[1]) A. Trost, ZS. f. Phys. **100**, 549, 1936.

entladungen in Fig. 2 entspricht 33 Volt. Bei den Aufnahmen wurde mehrere Sekunden belichtet, so daß der Kathodenstrahl die Strecke mehrere hundert Male durchlaufen hatte.

Fig. 2 wurde bei einem Ableitwiderstand von $9 \cdot 10^6$ Ohm, Fig. 3 bei einem solchen von $3 \cdot 10^6$ Ohm aufgenommen. Man sieht deutlich den Unterschied in der Aufladung bei Einfachentladungen, Zweifach- und Dreifachkoinzidenzen. Der Unterschied beträgt je etwa 30 Volt.




Fig. 3. Einzelentladungen, Zweifachkoinzidenzen und Dreifachkoinzidenz bei einem Ableitwiderstand von $3 \cdot 10^6$ Ohm.

Diese Summation der Ladungsmengen bzw. der Aufladespannungen bei Koinzidenzen wurde bis zu Fünffachkoinzidenzen beobachtet. Dabei sank die Spannung am Zählrohr sogar bis unter die Anfangsspannung herunter. Dies ist deshalb möglich, weil nach dem eigentlichen Abreißen der Entladung das verhältnismäßig langsame Abwandern der Raumladung noch eine zusätzliche Aufladung bewirkt. Bei kleinen Ableitwiderständen wird die Zeitkonstante der Ableitung kleiner als die Zeit, welche die Raumladung braucht, bis sie die Elektroden erreicht. Deshalb ist die Größe der Spannungsimpulse auch vom Ableitwiderstand abhängig. Fig. 4 zeigt diese Abhängigkeit für unsere Zählrohre. Über die Auswertung dieser Messungen in Hinsicht auf den inneren Zählrohrmechanismus wird der eine von uns in einer späteren Arbeit berichten.

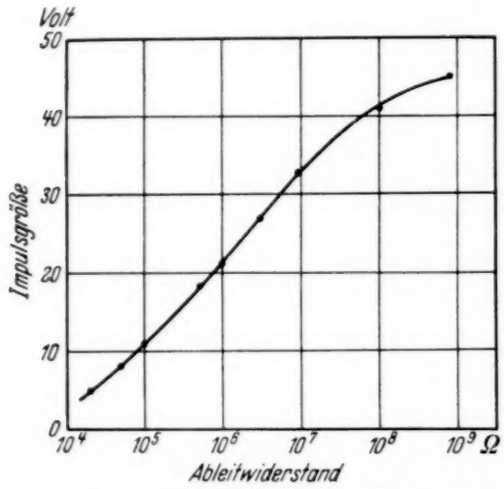



Fig. 4. Die Abhängigkeit der Impulsgröße von der Größe des Ableitwiderstandes.

Bei kleinerem Ableitwiderstand sind die Spannungsstöße kleiner und damit auch die Differenz zwischen Zweifachkoinzidenzen und Einzelentladungen oder zwischen Dreifachkoinzidenzen und Zweifachkoinzidenzen. Diese Differenz muß aber zur Trennung der Koinzidenzen eine Mindestgröße haben, die von der Empfindlichkeit der verwendeten Trennanordnung abhängt. Je empfindlicher diese ist, desto kleiner kann der Ableitwiderstand gewählt werden, und desto besser wird damit, wie weiter unten gezeigt wird, das Auflösungsvermögen für die Koinzidenzen.

Die Trennung der Koinzidenzen kann in der verschiedensten Weise vorgenommen werden. Manchmal wird es vorteilhafter sein, Stöße zu positiven Spannungen zu bekommen. Man kann dann die in Fig. 5 wiedergegebene Schaltung benutzen und die Spannungsstöße bei $A$ abgreifen. Die Stöße sind aber in diesem Falle kleiner als in der Schaltung nach Fig. 1, weil hier die aufzuladende Kapazität größer ist. Zudem ist diese Kapazität und damit die Impulsgröße stark von der Zählrohranordnung abhängig und ändert sich z. B. durch das Aufstellen von Panzern und dergleichen. Man wird daher im allgemeinen der Schaltung nach Fig. 1 den Vorzug geben.

Zur Trennung und Registrierung der Koinzidenzen benutzten wir einen einfachen Zweiröhrenverstärker, dessen Schaltung Fig. 6 angibt. Als

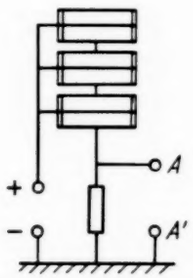



Fig. 5. Koinzidenzschaltung für Stöße zu positiven Spannungen.

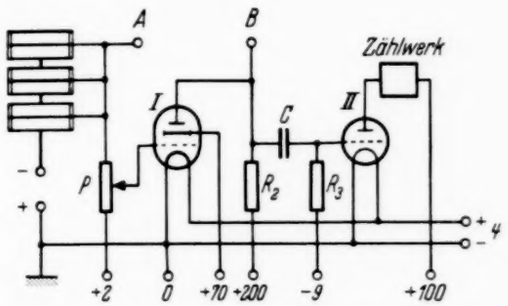



Fig. 6. Einfacher Koinzidenzverstärker. I RES 094. II RE 134. $C = 300$ mμF. $P =$ Spannungsteiler $10^6$ Ohm. $R_2 = 3 \cdot 10^5$ Ohm. $R_3 = 3 \cdot 10^6$ Ohm, $A$ und $B$ sind Anschlüsse für den Kathodenstrahloszillographen.

Trennröhre wird eine Schirmgitterröhre verwendet, deren Anodenstrom-Gitterspannungskennlinie in dieser Schaltung einen sehr scharfen oberen Knick hat. Das erforderliche positive Potential erhält das Gitter über einen Teil des als Spannungsteiler ausgebildeten Zählrohrableitwiderstands $P$. Da ein Gitterstrom auftritt, muß man eine höhere Spannung anlegen, als am Gitter benötigt wird. Hat man den Spannungsteiler so eingestellt, daß die Einzelentladungen der Zählrohre gezählt werden, so kommt man beim Verschieben des Abgriffs zu kleinerem Gitterableitwiderstand in ein Gebiet, wo nur noch Koinzidenzen mindestens zweier Zählrohre gezählt werden. Denn erstens wird dann nur ein Teil der Stoßspannung abgegriffen, und zweitens wird das Gitterpotential höher, da der wirksame äußere Gitterwiderstand kleiner ist. Deshalb können jetzt nur noch die größeren Koinzidenzstöße über den Kennlinienknick hinausragen. Durch weiteres Verschieben der Abgriffstelle kommt man schließlich in das Gebiet, in dem nur noch Dreifachkoinzidenzen gezählt werden usw. Die einzelnen Gebiete können bei geeignetem Ableitwiderstand breit gehalten werden und sind sehr gut einstellbar.

Die auf das Gitter der Ausgangsröhre übertragenen Stöße steuern diese vollständig aus. Trotzdem setzt die kurze Dauer der Stromstöße ein empfindliches Zählwerk voraus, wenn man mit unterdrücktem Ruhestrom arbeiten will. Bei weniger empfindlichen Zählwerken arbeitet man besser mit Ruhestrom und blockiert diesen jeweils durch den Rückimpuls, der durch die Gitterableitung der Endröhre entsteht und dessen Zeitkonstante immer genügend groß gewählt werden kann.

Der innere Gitterwiderstand der Schirmgitterröhre ist dem abgegriffenen Teil des Zählrohrableitwiderstandes parallel geschaltet. Deshalb ist das Auflösungsvermögen für Dreifachkoinzidenzen bei unserer einfachen Anordnung besser als für Zweifachkoinzidenzen. Da es ohnehin sehr gut ist (vgl. unten), so daß die zufälligen Koinzidenzen nur in seltenen Fällen zu berücksichtigen sind, dürfte diese Veränderung des Auflösungsvermögens meist belanglos sein. Weiter unten (vgl. Fig. 9) wird jedoch eine Abänderung angegeben, welche dies vermeidet und außerdem ein leichtes Ändern des Auflösungsvermögens erlaubt.

Da die Größe der Spannungsstöße auch von der Zählspannung abhängt, wenn auch nicht so stark wie bei gewöhnlichen Zählrohren, darf diese keine zu großen Schwankungen aufweisen. Die beschriebene Anordnung läßt Spannungsänderungen bis etwa 30 Volt zu, ohne daß ein Einfluß auf die Trennung der Koinzidenzen zu bemerken ist. Bei Dauerregistrierungen wird man jedoch die Zählspannung stabilisieren, was ja mit einem Koronaentladungsstabilisator nach Medicus[1]) leicht durchzuführen ist.

*Die bei Koinzidenzmessungen zu berücksichtigenden Korrekturen* wurden in der Literatur bisher zum Teil nicht genügend unterschieden. Zur guten Erfassung dieser Korrekturen ist auseinanderzuhalten:

a) Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre.
b) Das Auflösungsvermögen der einzelnen Zählrohre.
c) Das Auflösungsvermögen der Anordnung für Koinzidenzen.
d) Das Auflösungsvermögen der Zählvorrichtung.

*Das Auflösungsvermögen der Zählvorrichtung* (d) soll hier nicht weiter behandelt werden, da die Verhältnisse genügend geklärt sind[2]) und in dieser Hinsicht unsere Anordnung keine Besonderheiten aufweist.

*Das Auflösungsvermögen für zufällige Koinzidenzen* (c) wurde schon von *Bothe* und *Kolhörster*[3]) bei der ersten mit der Koinzidenzmethode durch-

[1]) G. Medicus, ZS. f. techn. Phys. **14**, 304, 1933. Als Füllung solcher Stabilisatoren hat sich bei uns reines Argon besonders gut bewährt. — [2]) H. Volz, ZS. f. Phys. **93**, 539, 1935. — [3]) W. Bothe u. W. Kolhörster, Naturwissensch. **16**, 1045, 1928.

geführten Untersuchung berücksichtigt. Bei unserer Koinzidenzanordnung wird dieses Auflösungsvermögen in erster Linie durch die Zeitkonstante der Zählrohrableitung bestimmt. Zündet nämlich ein Zählrohr, bevor der von einem vorangegangenen Impuls eines anderen Zählrohres herrührende Spannungsstoß abgeklungen ist, so addiert sich der neue Spannungsstoß zur noch vorhandenen Aufladung und man erhält so eine höhere Spannungsspitze. Diese kann die für Koinzidenzen eingestellte Trennspannung überschreiten und so zur Registrierung einer zufälligen Koinzidenz führen.

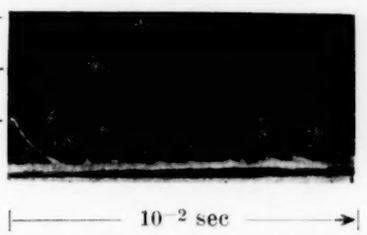


Fig. 7. Zur Entstehung falscher Koinzidenzen.

In Fig. 7, welche genau wie Fig. 2 aufgenommen wurde, ist dieser Vorgang zweimal im Bild festgehalten. Nach der systematischen Dreifachkoinzidenz tritt vor vollendetem Ausgleich der Aufladung eine neue Entladung ein. Der zeitliche Abstand beträgt nur etwa $10^{-3}$ sec. Die dann auf dem Bilde folgende Zweifachkoinzidenz ist später eingetreten. Auch an sie schließt sich eine Entladung an, welche auf diese Weise zu einer höheren als normalen Aufladung führt.

Es sei gleich hier darauf hingewiesen, daß demnach die Zählrohre schon $10^{-3}$ sec nach einer Entladung wieder ansprechen können. Denn bei der Dreifachkoinzidenz waren ja alle Zählrohre beteiligt. Es wird aber weiter unten gezeigt, daß keine wesentlich kürzeren Intervalle vorkommen können. Man kann deshalb durch die Verwendung genügend kleiner Ableitwiderstände dafür sorgen, daß bei jeder Entladung die Aufladung von der im selben Zählrohr vorhergegangenen Entladung schon vollständig abgeklungen ist. Dies ist sehr wichtig, denn im andern Falle können mehrere sehr rasch aufeinander folgende Entladungen in ein und demselben Zählrohr eine Aufladung hervorrufen, welche der einer Koinzidenz entspricht. Bei großen Ableitwiderständen ($> 5 \cdot 10^6$ Ohm) kann man dies beobachten und die in Fig. 7 gezeigte zufällige Koinzidenz nach der Dreifachkoinzidenz ist auf diese Weise entstanden. Es sei aber nochmals betont, daß bei kleinen Ableitwiderständen keine solchen falschen Koinzidenzen vorkommen können und nur die zufälligen Koinzidenzen der Entladungen verschiedener Zählrohre zu berücksichtigen sind.

Das Auflösungsvermögen für die zufälligen Koinzidenzen wird bei unserer Methode durch die Zeitkonstante der Zählrohrableitung bestimmt. Die Verhältnisse sind dabei insofern sehr günstig, als man sehr kleine Ableitwiderstände verwenden kann. Eine Begrenzung tritt zunächst dadurch ein,

daß die vorgegebene Empfindlichkeit der Trennvorrichtung eine Mindestgröße der Spannungsimpulse und damit auch, wie oben gezeigt wurde, der Ableitwiderstände erfordert. Doch kann man noch eine weit darüber hinausgehende Verbesserung des Auflösungsvermögens erzielen, wenn man vor der Trennung der Koinzidenzen noch eine Vorverstärkung mit Elektronenröhren vornimmt.

Ohne langwierige Auszählungen kann man das Auflösungsvermögen durch Betrachtung der Impulse mit dem Kathodenstrahloszillographen ziemlich genau abschätzen. In der Anordnung nach Fig. 1 waren bei einem Ableitwiderstand von $5 \cdot 10^5$ Ohm (an zwei Zählrohren) die Impulse nach $5 \cdot 10^{-5}$ sec vollständig abgeklungen und schon nach $2 \cdot 10^{-5}$ sec waren sie so weit abgeklungen, daß auch die zusätzliche Aufladung durch einen neuen Impuls die eingestellte Trennspannung nicht überschreiten konnte. Diese Zeit ist gerade das Auflösungsvermögen.

Dieses wurde auch durch Abzählen der zufälligen Koinzidenzen bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden zwei Zählrohre in 4 m Abstand in gleicher Höhe aufgestellt und durch Zuleitungen geringer Kapazität mit dem Verstärker verbunden. Die Impulszahl des einen Zählrohres wurde durch ein daneben aufgestelltes Radiumpräparat stark erhöht.

Die Impulszahlen der Zählrohre waren $N_1 = 310\,\mathrm{min}^{-1}$, $N_2 = 750\,\mathrm{min}^{-1}$ und die zufälligen Koinzidenzen $K_z = 0{,}159 \pm 0{,}014\,\mathrm{min}^{-1}$. Das Auflösungsvermögen $\tau$ ist dann nach der bekannten Formel

$$\tau = \frac{K_z}{2 \cdot N_1 \cdot N_2} = (2{,}05 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5}\,\mathrm{sec},$$

in guter Übereinstimmung mit dem am Oszillographen beobachteten Wert.

*Das innere Auflösungsvermögen der Zählrohre* (b) sei die Mindestzeit, die zwischen zwei nacheinander das Zählrohr durchsetzenden Teilchen liegen muß, damit zwei Entladungen vom Verstärker registriert werden (das Auflösungsvermögen des Verstärkers soll dabei größer sein als das des Zählrohres).

Durch Beobachtung mit dem Kathodenstrahloszillographen kann man erkennen, daß Entladungen, die sehr rasch auf die vorausgegangenen folgen, zu Spannungsstößen führen, die kleiner sind als die normalen. Dabei ist aber festzuhalten, daß auch in diesen Fällen die Spannung am Ableitwiderstand infolge der kleinen Zeitkonstante der Ableitung schon längst abgeklungen sein kann, ehe die zweite Entladung eintritt.

Dieses Verhalten der Zählrohre mit Alkoholzusatz ist daraus zu erklären, daß bei jedem Impuls die Raumladung im Zählrohr bis zu einer bestimmten

Stärke ausgebaut wird, bei der dann die Entladung abreißt. Ist also von der vorhergegangenen Entladung her noch Raumladung vorhanden, so wird nur der zur vollen Stärke fehlende Betrag neu gebildet. Deshalb wird in diesem Falle der Ladungsstoß kleiner als bei einem normalen Impuls. Das Auflösungsvermögen des Zählrohres ist somit wesentlich durch die Laufzeit der Ionen im Zählrohr bestimmt.

Es erschien aussichtsreich, das innere Auflösungsvermögen $t_0$ der Zählrohre mit dem Kathodenstrahloszillographen direkt zu messen. Zu diesem Zwecke wurde ein Zählrohr mit einem Ableitwidersatnd von $5 \cdot 10^6$ Ohm an den Oszillographen angeschlossen und die Impulszahl mit einem Präparat auf 71 $sec^{-1}$ erhöht. Dann wurden bei bekannter Kippfrequenz (50 $sec^{-1}$) eine Reihe von photographischen Aufnahmen mit einer Belichtungszeit von $^1/_2$ sec gemacht, auf welchen so je 25 Einzelabläufe des Elektronenstrahles zusammengerafft wurden [1]). Neben vielen Impulsen normaler Größe findet man auf den Platten auch kleinere, welchen immer in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Entladung vorausging.

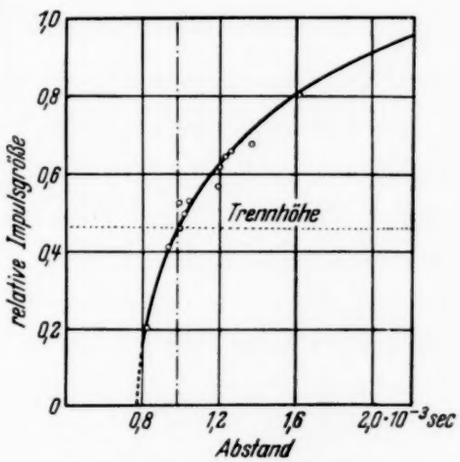


Fig. 8. Zum inneren Auflösungsvermögen des Zählrohrs.

Fig. 8 zeigt die relative Größe der Impulse in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der vorausgegangenen Entladung. Beide Größen konnten aus den Platten ausgemessen werden.

Die Aufladung am Ableitwiderstand war, wie aus den Aufnahmen zu ersehen war, nach $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ sec auf einen verschwindend kleinen Bruchteil ausgeglichen. Nur bei dem kleinsten vorgekommenen Intervall von $0{,}81 \cdot 10^{-3}$ sec war noch nicht ganz die volle Arbeitsspannung erreicht.

Die Extrapolation der in Fig. 8 wiedergegebenen Kurve zur Impulsgröße 0 liefert die eigentliche Entladungszeit, die sich so zu etwa $7 \cdot 10^{-4}$ sec ergibt.

Das Auflösungsvermögen der Zählrohre wurde außerdem mit dem Verstärker gemessen, worüber weiter unten berichtet wird. Das Ergebnis dieser Messung: $t_0 = (0{,}96 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-3}$ sec, ist in Fig. 8 strichpunktiert eingezeichnet. Man sieht, daß sich dieses Resultat der ganz anders durch-

[1]) Aus solchen Aufnahmen kann man leicht die Impulszahlen bestimmen; besonders bei hohen Impulszahlen, bei welchen die Zählwerke versagen, wird man mit Vorteil zu dieser einfachen Methode greifen.

geführten Messung gut einordnet. Die Messung mit dem Kathodenstrahloszillographen erfordert insbesondere wenig Zeit und zeigt zugleich, wie das Auflösungsvermögen des Zählrohres von der Einstellung des Verstärkers abhängt. Denn diese Einstellung definiert eine Mindestgröße der Impulse, welcher dann ein bestimmtes Auflösungsvermögen entspricht.

Da $t_0$ von den Dimensionen und von der Füllung der Zählrohre abhängt, wird man noch Verbesserungen erzielen können. Es ist aber zu betonen, daß das mit den beschriebenen Zählrohren erreichte Auflösungsvermögen von $10^{-3}$ sec eine bedeutende Verbesserung gegenüber dem mit Zählrohren ohne Alkoholzusatz erreichbaren darstellt. Beträgt doch in jenem Falle die reine Entladungszeit bis zu $10^{-2}$ sec.

Der durch das innere Auflösungsvermögen der Zählrohre verursachte Ausfall an Dreifachkoinzidenzen beträgt bei unseren Zählrohren mit je etwa 300 Impulsen pro Minute[1]) nur 1,4 %[2]).

*Die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre* (a) sei wie üblich[3]) als das Verhältnis der Zahl der Entladungen eines Zählrohres zur Zahl der dasselbe durchsetzenden Teilchen definiert. Darüber hinaus soll aber dieses Verhältnis bei verschwindend kleiner Impulsdichte oder bei idealem inneren Auflösungsvermögen gemessen sein. Denn die so definierte Ansprechwahrscheinlichkeit (im folgenden A. W.) ist von der Impulsdichte unabhängig und ist für jedes Zählrohr einer bestimmten Strahlung gegenüber eine feste Konstante, während der Ausfall infolge des endlichen Auflösungsvermögens von der Impulsdichte abhängt und besser in der angegebenen Weise für sich berücksichtigt wird.

Bei Koinzidenzanlagen ist die Kenntnis der A. W. der Zählrohre besonders wichtig. Denn die A. W. der ganzen Anlage ist in erster Näherung gleich dem Produkt $(\text{A. W.})_1 \cdot (\text{A. W.})_2 \cdot (\text{A. W.})_3 \cdot \cdots$ der Ansprechwahrscheinlichkeiten der einzelnen Zählrohre.

Nachdem sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß die A. W. unserer Zählrohre für Ultrastrahlungskorpuskeln sehr nahe bei 1 sein muß, kam eine direkte Messung aus dem Verhältnis von Zweifach- zu Dreifachkoinzidenzen, wie z. B. Street und Woodward[4]) die A. W. (einschließlich dem Ausfall durch das Auflösungsvermögen) bestimmt haben, oder eine ähnliche Differenzmethode nicht in Frage. Wir benutzten deshalb eine neue Methode,

---

[1]) Die Impulszahlen waren infolge einer radioaktiven Verunreinigung höher als sie bei derselben Größe der Zählrohre im Normalfall sind. — [2]) Vgl. dagegen z. B. A. Schwegler, ZS. f. Phys. **98**, 288, 1935. — [3]) H. Geiger u. F. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 49, 1929. — [4]) J. C. Street u. R. H. Woodward, Phys. Rev. **46**, 1029, 1934.

die der eine von uns[1]) schon seit längerer Zeit zur Abschirmung der Ultrastrahlung angewandt hatte[2]).

Die hier benutzte Anordnung ist in Fig. 9 schematisch skizziert. Die Zählrohre 1, 2, 3, 4 und 5 liegen mit parallelen horizontalen Achsen senkrecht übereinander. 1, 2 und 3 sind wie in Fig. 6 parallel geschaltet und der Spannungsteiler $R_5$ ist so eingestellt, daß Dreifachkoinzidenzen registriert

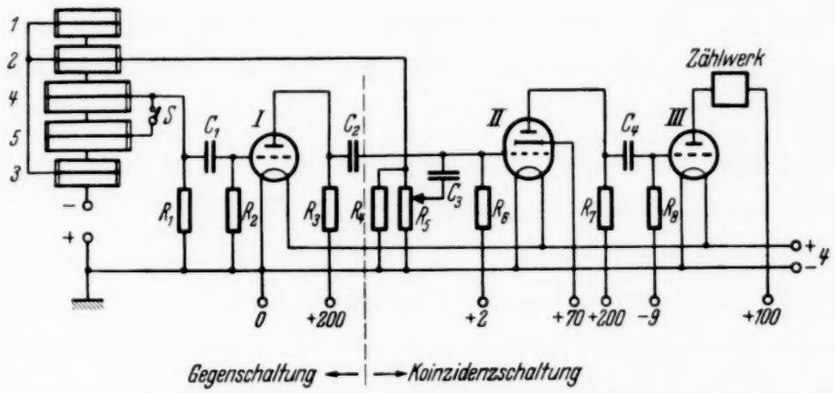



Fig. 9. Koinzidenzschaltung mit elektrischer Abschirmung (Gegenschaltung von Zählrohren).

$R_1 = 1 \cdot 10^6$ Ohm. $R_2 = 5 \cdot 10^6$ Ohm. $R_3 = 3 \cdot 10^5$ Ohm.
$R_4 = 5 \cdot 10^5$ Ohm. $R_5 = 7 \cdot 10^6$ Ohm. $R_6 = 1 \cdot 10^6$ Ohm.
$C_1 = 5000$ m$\mu$ F. $C_2 = 25$ m$\mu$ F. $C_3 = 2000$ m$\mu$ F.
I: RE 034.

werden. 4 ist dasjenige Zählrohr, dessen A. W. auf Korpuskeln, die Dreifachkoinzidenzen 1, 2, 3 auslösen können, untersucht werden soll. 4 hat ebenso wie 5 etwas größeren Durchmesser (5 cm) und ist etwas länger, so daß sich eventuelle Randwirkungen bei diesen Messungen nicht auswirken können.

Die Impulse von 4, oder bei geschlossenem Schalter $S$ die von 4 und die von 5, werden durch die Röhre I umgekehrt und ebenfalls auf das Gitter der Trennröhre II übertragen. Die eingeschalteten Kopplungsglieder $C_1$, $R_2$, $C_2$, $R_6$ sorgen für die richtige Form der Spannungsimpulse. Diese müssen so beschaffen sein, daß einerseits Impulse von 4 und bei geschlossenem Schalter $S$ auch Koinzidenzen von 4 und 5 nicht registriert werden[3]) und daß andererseits ein Impuls von 4 bzw. von 4 oder 5 eine gleichzeitige Drei-

[1]) A. Trost. (Keine Literaturangabe!) — [2]) Kürzlich hat Buch Anderson dieselbe Abschirmanordnung veröffentlicht (ZS. f. Phys. **98**, 597, 1936). Die dort verwendete Schaltung ist aber weniger einfach als die von uns benutzte. Außerdem konnten nicht beliebig dimensionierte Zählrohre zusammengeschaltet werden. Bei den Zählrohren mit Alkoholzusatz sind wir bei unserer Schaltung auf keinerlei Schwierigkeiten gestoßen. — [3]) Es muß vor allem $C_1$ genügend groß und $R_2 > R_1$ gewählt werden, damit der infolge der Gitteraufladung der Röhre I jedem Impuls von 4 folgende Rückimpuls genügend klein wird.

fachkoinzidenz 1, 2, 3 soweit reduziert, daß sie nicht registriert wird. Mit den angegebenen Schaltelementen wurden diese Forderungen einwandfrei erfüllt.

Ist Schalter $S$ geöffnet, haben wir also schematisiert die Anordnung $(1 + 2 + 3) - 4$, so kann eine Dreifachkoinzidenz nur in den folgenden drei Fällen registriert werden:

1. Zählrohr 4 hat auf ein Teilchen, das alle vier Zählrohre durchsetzt hat, nicht angesprochen. Die Häufigkeit dieser Erscheinung soll untersucht werden.
2. Es hat eine zufällige Dreifachkoinzidenz 1, 2, 3 stattgefunden. Die Häufigkeit dieser Erscheinung beträgt nach unserer Messung über das Auflösungsvermögen für zufällige Koinzidenzen (auch hier $2 \cdot 10^{-5}$ sec) nur $1\,{}^0/_{00}$ der systematischen Koinzidenzen und wird zusammen mit den unter 3. aufgeführten Koinzidenzen experimentell bestimmt.
3. Die seitlich einfallenden Teilchen eines Schauers haben 1, 2 und 3, dagegen nicht 4 durchsetzt.

Schließt man nun Schalter $S$, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein einziges Teilchen eine registrierte Dreifachkoinzidenz hervorruft, verschwindend klein. Denn es muß sowohl 4 als auch 5 durchsetzen und die Möglichkeit, in diesen beiden Zählrohren keine Entladung hervorzurufen, beträgt nur $(1 - \text{A. W.})^2$. Dies ist aber zu vernachlässigen, da A. W. sehr nahe bei 1 liegen muß, wie man schon aus der Messung $(1 + 2 + 3) - 4$ sehen wird. Deshalb kann in der Schaltung $(1 + 2 + 3) - (4 + 5)$ nur in den folgenden Fällen eine Dreifachkoinzidenz registriert werden:

1. Wenn eine zufällige Dreifachkoinzidenz 1, 2, 3 stattgefunden hat.
2. Wenn die seitlich einfallenden Teilchen eines Schauers 1, 2 und 3, aber nicht 4 *und* nicht 5, durchsetzt haben.

Die Differenz zwischen den Koinzidenzzahlen mit offenem und mit geschlossenem Schalter $S$ gibt somit die Summe der Teilchen, auf welche 4 nicht angesprochen hat, einerseits, und der Vierfachschauer 1, 2, 3, 5, welche 4 nicht durchsetzt haben, andererseits. Solche Vierfachschauer sind jedoch nach Geiger und Fünfer[1]) selten gegenüber Dreifachschauern und diese betragen in unserem Falle auch nur einige ${}^0/_{00}$ der systematischen Dreifachkoinzidenzen.

---

[1]) H. Geiger u. E. Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543. 1935.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Anordnung | Zeit in Minuten | Koinzidenzen | Koinzidenzen/Minute |
|---|---|---|---|
| $(1 + 2 + 3)$ | 141,5 | 632 | $4{,}46 \pm 0{,}19$ |
| $(1 + 2 + 3) - 4$ | 968 | 94 | $0{,}097 \pm 0{,}010$ |
| $(1 + 2 + 3) - (4 + 5)$ | 905 | 68 | $0{,}075 \pm 0{,}009$ |
| Differenz $[(1 + 2 + 3) - 4] - [(1 + 2 + 3) - (4 + 5)]$ | | | $0{,}022 \pm 0{,}013$ |
| $(1 + 2 + 3)$ korrigiert (Ohne Schauer und zufällige Koinzidenzen.) | | | $4{,}38 \pm 0{,}19$ |

Nach Tabelle 1 spricht also Zählrohr 4 auf $(0{,}50 \pm 0{,}30)$ % der dieses Zählrohr durchsetzenden Ultrastrahlungsteilchen nicht an. Dieser geringe Ausfall ist offenbar zum größten Teil auf das innere Auflösungsvermögen des Zählrohres zurückzuführen.

Auch dieses Auflösungsvermögen kann mit der angegebenen Schaltung in verhältnismäßig kurzer Zeit sehr genau bestimmt werden. In der Verlängerung der Achse von Zählrohr 4 wurde ein Bleizylinder von 8 cm Durchmesser und 22 cm Länge aufgestellt. Dieser hatte eine axiale Bohrung von 0,8 cm Durchmesser. In diese wurde ein $\gamma$-Strahlenpräparat gebracht, das in dieser Aufstellung gegen 1, 2 und 3 gut abgeschirmt war, die Impulszahl von 4 jedoch auf 71 $sec^{-1}$ erhöhte[1]). Die Bohrung im Bleirohr konnte zwischen dem Präparat und dem Zählrohr durch einen Eisenstab ausgefüllt werden, wodurch die Impulszahl von Zählrohr 4 wieder auf 5,5 $sec^{-1}$ absank.

Mißt man nun in der Schaltung $(1 + 2 + 3) - 4$ ohne und mit Eisenstab, so bekommt man als Differenz der Dreifachkoinzidenzen in erster Näherung die Zahl der Teilchen, welche 1, 2, 3 und 4 durchsetzen, auf die aber 4 infolge des Einflusses des inneren Auflösungsvermögens bei 71 Impulsen pro sec nicht anspricht.

Es ergab sich eine Differenz von $(0{,}293 \pm 0{,}029)$ $min^{-1}$, was einem Ausfall von $(6{,}5 \pm 0{,}6)$ % entspricht. Damit berechnet sich das Auflösungsvermögen des Zählrohres zu

$$(0{,}96 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-3} \text{ sec}.$$

[1]) Aus Aufnahmen am Oszillographen wurden 68 $sec^{-1}$ abgezählt. Berücksichtigt man das Auflösungsvermögen von $10^{-3}$ sec, so ergibt sich als wahre Impulszahl 71 $sec^{-1}$.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß dieser Wert mit den direkten Beobachtungen am Oszillographen sehr gut übereinstimmt.

Bei 5,5 Impulsen pro Sekunde erhält man mit diesem Auflösungsvermögen einen Ausfall von $(0{,}53 \pm 0{,}05)$ %. Berücksichtigen wir dies bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Messungen, die ja einen Ausfall von $(0{,}50 \pm 0{,}30)$ % ergaben, so finden wir schließlich für die *Ansprechwahrscheinlichkeit unserer Zählrohre*

$$\text{A.W.} = 1{,}0003 \pm 0{,}0031.$$

Man darf also bei diesen Zählrohren wirklich mit voller Ansprechsicherheit rechnen. Messungen über die A.W. in den Randgebieten sind in anderem Zusammenhang geplant.

*Die Strahldichte der Ultrastrahlungsteilchen* in Teilchen pro $\text{cm}^2$, sec und Raumwinkeleinheit mag nun, nachdem alle Korrektionen bekannt sind, noch für den Ort, an welchem wir gemessen haben, angegeben werden.

Die Zählrohre haben eine voll wirksame Länge von 14,2 cm. Ihr Durchmesser beträgt 4,5 cm und der Abstand der Achsen der äußeren Zählrohre 21,5 cm. Gemessen wurden $4{,}46 \pm 0{,}19\ \text{min}^{-1}$. Davon sind $0{,}08\ \text{min}^{-1}$ für Schauer und zufällige Koinzidenzen abzuziehen, so daß $(4{,}38 \pm 0{,}19)\ \text{min}^{-1}$ verbleiben. Berücksichtigt man den Ausfall von 1,4 % wegen des Auflösungsvermögens, so findet man

$$(4{,}45 \pm 0{,}19)\ \text{Koinzidenzen/Minute}.$$

Der Reduktionsfaktor der Geometrie unserer Anordnung ist $8{,}2\ \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$, wenn man eine $\cos^2\alpha$-Verteilung voraussetzt, was bei der engen vorliegenden Ausblendung mit genügender Genauigkeit erfüllt ist. So finden wir die Intensität für senkrechten Einfall zu

$$I = 0{,}0090 \pm 0{,}0004\ \text{Teilchen/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

bei $(805 \pm 10)$ mm Hg. In diesen Absorptionswert sind die über der Apparatur befindlichen Decken und Fußböden, das Dach und schließlich die Zählrohrwände eingerechnet. Die Unsicherheit der Umrechnung führt zu den angegebenen Fehlergrenzen.

Mit Hilfe der von uns angegebenen Absorptionskurve[1]) können wir auf 760 mm Hg umrechnen und erhalten

$$I_{(760\ \text{mm Hg})} = 0{,}0102 \pm 0{,}0005\ \text{Teilchen/cm}^2 \cdot \text{sec}.$$

---

[1]) A. Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934.

Bei 760 mm Hg wird die Richtungsverteilung der Intensität für den Zenitwinkel $\alpha$ sehr gut durch die einfache Funktion

$$I(\alpha) = I(0) \cdot \cos^2 \alpha$$

wiedergegeben. Man kann nun leicht zeigen, daß in diesem Falle die spezifische Ionisation der Teilchen

$$k = \frac{3 \cdot I}{2\pi \cdot Q}$$

ist, wenn $Q$ die Anzahl der pro cm³ und sec von der Ultrastrahlung in Normalluft gebildeten Ionen ist. Setzen wir nach Kramer[1]) $Q = 2{,}17$, so finden wir

$$k = 106 \pm 5 \text{ J/cm}.$$

Diese Größe kann mit den angegebenen Methoden wesentlich genauer bestimmt werden, wenn die Messungen im Freien durchgeführt und über längere Zeiten ausgedehnt werden.

Der so gefundene Wert für die spezifische Ionisation der Teilchen ist in guter Übereinstimmung mit dem Resultat von Street und Woodward[2]), die ebenfalls mit Koinzidenzen unter Berücksichtigung der verschiedenen Korrektionen $k = 100 \pm 3{,}7$ finden, und mit dem Resultat von Regener und Pfotzer[3]), welche $k = 103$ J/cm finden. Die gute Übereinstimmung mit den letztgenannten Messungen ist insofern besonders interessant, als diese nicht mit Zählrohrkoinzidenzen, sondern mit einem einzelnen Zählrohr durchgeführt wurden. Dabei war der sonst sehr störende Resteffekt vermieden. Als Korrektion mußte nur der sehr gut erfaßbare Einfluß des Auflösungsvermögens des Zählwerkes berücksichtigt werden, so daß diesen Messungen eine hohe Genauigkeit zukommt.

Aus der Übereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen spezifischen Ionisation der Teilchen dürfen wir nun rückwärts schließen, daß wir mit unserer Koinzidenzanordnung nahezu alle von der Ultrastrahlung herrührenden Teilchen erfassen, auf welche überhaupt ein Zählrohr anspricht. Ein geringer Unterschied ist ja insofern zu erwarten, als zwischen den Zählrohren noch die verschiedenen Zählrohrwände liegen, die vielleicht von manchen weichen Sekundären nicht durchdrungen werden können. (Für die Primären können die Zählrohrwände jedoch einfach als Absorber berücksichtigt werden.) Die innerhalb der Fehlergrenzen liegende Verschiedenheit der beiden Resultate geht in dieser Richtung.

---

[1]) W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933. Tabelle 1 auf S. 416 ist interpoliert. — [2]) J. C. Street u. R. H. Woodward, Phys. Rev. **46**, 1029, 1934. — [3]) E. Regener u. G. Pfotzer, Phys. ZS. **35**, 779, 1934.

Die von Kohlörster[1]) eingeführte spezifische Koinzidenzfähigkeit der Ultrastrahlung ist damit hinfällig, sofern man sie nicht einfach als eine Zusammenfassung nicht anderweitig berücksichtigter Korrekturen ansehen will. Insbesondere mag dabei das Auflösungsvermögen der Zählrohre bzw. des Verstärkereingangs eine Rolle gespielt haben, da nach Kolhörster die spezifische Koinzidenzfähigkeit hinter 10 cm Blei (verringerte Einzelimpulszahlen) größer ist, d. h. die Korrektur kleiner ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt, dessen Vorstand, Herrn Prof. Dr. E. Regener, wir für mannigfache Unterstützung zu großem Dank verpflichtet sind. Der eine von uns[2]) dankt der Deutschen Notgemeinschaft der Deutschen Forschungsgemeinschaft und deren Stifter-Verband für sachliche und persönliche Beihilfen.

*Stuttgart*, Physikalisches Institut der technischen Hochschule.

---

[1]) W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 657, 1932; ZS. f. Phys. **86**, 530, 1933. — [2]) A. Ehmert.

# Lichtquant und Neutrino.

## II. Dreidimensionales Strahlungsfeld.

Von **P. Jordan** in Rostock und **R. de L. Kronig** in Groningen.

(Eingegangen am 4. April 1936.)

Die bislang nur am eindimensionalen Modell eines Strahlungshohlraumes erläuterte Neutrinotheorie des Lichtes wird für den dreidimensionalen Hohlraum systematisch durchgeführt. Als wesentlich erweist sich dabei die Kenntnis der Theorie des *endlichen* eindimensionalen Hohlraums mit diskreten Eigenfrequenzen.

*§ 1. Einleitung.* Im Teil I dieser Arbeit[1]) wurde untersucht, welche Folgen der von dem einen von uns[2]) vorgeschlagene Zusammenhang zwischen Strahlungs- und Neutrinofeldern für die statistischen Eigenschaften dieser Felder hat. Dabei wurden die Überlegungen auf den Fall eines eindimensionalen Hohlraums beschränkt, denn nur hier waren bis jetzt in der zuletzt erwähnten und einer Reihe von weiteren Mitteilungen[3]) die nötigen Grundlagen zu einer restlosen Erfassung des genannten Problems geschaffen. Es war dabei der Hohlraum als unendlich groß vorausgesetzt, so daß die Eigenfrequenzen des Neutrinofeldes, und damit auch die stationären Zustände der Neutrinos, ebenso wie die Eigenfrequenzen des Lichtfeldes eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden.

Es sollen nun zunächst die Betrachtungen für einen eindimensionalen Hohlraum endlicher Größe wiederholt werden, dem eine diskrete Folge von Eigenfrequenzen und stationären Zuständen entspricht. Dies ist nicht nur für ein tieferes Verständnis des eindimensionalen Falles selbst wünschenswert, sondern auch für die Verallgemeinerung der Theorie auf den dreidimensionalen Fall, die den Gegenstand der weiteren Überlegungen bilden soll, durchaus erforderlich.

Wie im Teil I ist es die Absicht, auch hier die statistischen Gesetzmäßigkeiten in den Vordergrund zu stellen und von den in der Theorie auftretenden Matrizen nur insofern Gebrauch zu machen, als dies zur Erläuterung des Zusammenhangs mit den früheren Entwicklungen unbedingt notwendig ist.

*§ 2. Kennzeichnung der Neutrino- und Strahlungsfelder im eindimensionalen Fall für einen endlichen Hohlraum.* Es sei $V = L$ das Volumen

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **98**, 759, 1936. — [2]) P. Jordan, ebenda **93**, 464, 1935; im folgenden A genannt. — [3]) R. de L. Kronig, Physica **2**, 491, 854, 965, 1935; im folgenden B, C, D genannt.

(Länge) des Hohlraums. Wie schon in B, C und D gezeigt, wo zuerst die Theorie mit diskreter Schreibweise formuliert wurde, sind die Eigenfrequenzen der Neutrinos durch

$$\nu_m = m\nu_1, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{1}$$

mit

$$\nu_1 = \frac{c}{L} \tag{2}$$

($c$ = Lichtgeschwindigkeit) gegeben[1]). Zu einem Werte $m$ gehört ein stationärer Zustand der Neutrinos im Hohlraum mit der Energie $h\nu_m$, der zweifach entartet ist. Es seien $\alpha_0$ und $\gamma_0$ die Amplituden der Partialwellen, die zu den Teilzuständen mit $m = 0$ gehören, während wir unter $a_0$ und $c_0$ die Größen

$$a_0 = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,(\alpha_0 + \alpha_0^\dagger), \quad c_0 = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,(\gamma_0 + \gamma_0^\dagger) \tag{3}$$

verstehen, wo das Kreuz die Adjungierte bedeutet. Für $m > 0$ mögen die Amplituden der Partialwellen für die betreffenden Teilzustände $a_m$ und $c_m$ heißen, und es sei weiterhin per Definitionem

$$a_{-m} = a_m^\dagger, \quad c_{-m} = c_m^\dagger, \quad m = 1, 2, \ldots. \tag{4}$$

Jede dieser Amplituden soll mit allen anderen außer mit ihrer Adjungierten „antivertauschbar" sein (siehe B), indem

$$\alpha_0\alpha_0^\dagger + \alpha_0^\dagger\alpha_0 = 1, \quad \gamma_0\gamma_0^\dagger + \gamma_0^\dagger\gamma_0 = 1,$$
$$a_m a_m^\dagger + a_m^\dagger a_m = 1, \quad c_m c_m^\dagger + c_m^\dagger c_m = 1, \quad m = 1, 2, \ldots,$$

gefordert wird. Dann sind die Größen

$$\left.\begin{aligned} L_0 = \alpha_0^\dagger\alpha_0, \quad N_0 = \gamma_0^\dagger\gamma_0, \\ L_m = a_m^\dagger a_m = a_{-m}a_m, \quad N_m = c_m^\dagger c_m = c_{-m}c_m, \quad m = 1, 2, \ldots, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

in Übereinstimmung mit dem Pauli-Verbot nur der Werte 0 und 1 fähig und können als die Besetzungszahlen der einzelnen Teilzustände angesehen werden.

Statt der Paare von Teilzuständen, die durch die Amplituden $\alpha_0$, $\gamma_0$, $a_m$, $c_m$ gekennzeichnet sind, kann man auch andere Paare von Teilzuständen

---

[1]) In einer früheren Note (P. Jordan, ZS. f. Phys. **99**, 109, 1936) wurde darauf hingewiesen, daß im eindimensionalen Fall auch eine Formulierung der Theorie mit halbzahliger Indizierung der Neutrinozustände möglich ist, bei der also $m$ die Werte $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, ... annimmt. Diese Indizierung gibt jedoch im dreidimensionalen Fall, der uns im folgenden besonders interessiert, aus später zu erwähnenden Gründen zu Schwierigkeiten Anlaß, so daß wir hier auch den eindimensionalen Fall mit ganzzahliger Indizierung behandeln.

einführen, wenn man nur dafür sorgt, daß die zugehörigen Amplituden dieselben Vertauschungsrelationen erfüllen. Im Anschluß an die Ergebnisse in Teil I, vor allem an Gleichung (5) daselbst, wollen wir die Teilzustände betrachten, die den Amplituden

$$\left.\begin{aligned} a_0^+ &= \tfrac{1}{2}\,[(\alpha_0 + \alpha_0^\dagger) + i\,(\gamma_0 + \gamma_0^\dagger)], \quad a_0^- = \frac{i}{2}\,[(\alpha_0 - \alpha_0^\dagger) - i\,(\gamma_0 - \gamma_0^\dagger)], \\ a_m^+ &= \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,(a_m + i c_m), \quad a_m^- = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\,(a_m - i c_m), \quad m = \pm 1, \pm 2, \ldots, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

entsprechen. Für sie gilt im Gegensatz zu den Gleichungen (4), daß

$$a^+_{-m} = a_m^{-\dagger}, \quad a^-_{-m} = a_m^{+\dagger}, \quad m = 1, 2, \ldots,$$

ist, aber die Vertauschungsrelationen bleiben insofern dieselben, daß auch jetzt jede der neuen Amplituden nur mit ihrer Adjungierten nicht „antivertauschbar" ist, indem

$$a_m^+ a_m^{+\dagger} + a_m^{+\dagger} a_m^+ = 1, \quad a_m^- a_m^{-\dagger} + a_m^{-\dagger} a_m^- = 1, \quad m = 0, 1, 2, \ldots,$$

gilt, wie man aus den Definitionen (6) und den Vertauschungsrelationen für die alten Amplituden unmittelbar folgert [1]). Als Besetzungszahlen der Zustände sind demgemäß die folgenden Größen einzuführen:

$$L_m^+ = a_m^{+\dagger} a_m^+ = a^-_{-m} a_m^+, \quad L_m^- = a_m^{-\dagger} a_m^- = a^+_{-m} a_m^-, \quad m = 0, 1, 2, \ldots. \tag{7}$$

Die Gesamtenergie $E$ eines Neutrinogases im Hohlraum ist gegeben durch

$$E = \sum_{m=1}^{\infty} m\,(L_m + N_m)\,h\,\nu_1 = \sum_{m=1}^{\infty} m\,(L_m^+ + L_m^-)\,h\,\nu_1, \tag{8}$$

wobei man die letzte Gleichheit auf Grund der Beziehungen (5), (6) und (7) leicht beweist.

Die Eigenfrequenzen für das Strahlungsfeld sind durch

$$\nu_l = l\nu_1, \quad l = 1, 2, \ldots, \tag{9}$$

bestimmt. Die zugehörigen Amplituden mögen $b_l$ heißen; die Anzahl der Lichtquanten in der Partialwelle $l$ sei

$$M_l = b_l^\dagger b_l = b_{-l} b_l, \quad l = 1, 2, \ldots. \tag{10}$$

Die grundlegende Formel, welche das Strahlungsfeld mit dem Neutrinofeld verbindet, lautet für den endlichen Hohlraum (siehe B, C und D)

$$\sqrt{|l|}\,b_l = i \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m c_{l-m}. \tag{11}$$

---

[1]) Allgemein gilt also

$$a_m^+ a_n^{+\dagger} + a_n^{+\dagger} a_m^+ = \delta_{nm}; \quad a_m^+ a_n^+ + a_n^+ a_m^+ = 0.$$

Dabei kommen für die $m$, $n$ *positive* und *negative* Werte in Betracht. Die $a_m^-$ könnten übrigens, da sie durch die $a_n^{+\dagger}$ ausdrückbar sind, ganz entbehrt werden.

Sie hat zur Folge, daß für die $b_l$ die Vertauschungsrelationen der Boseschen Statistik gelten, wenn die $a_m$ und $c_m$ denen der Dirac-Fermischen Statistik genügen, so daß die $M_l$ die Werte $0, 1, 2, \ldots$ annehmen können. Für die Gesamtenergie der Strahlung im Hohlraum haben wir

$$W = \sum_{l=1}^{\infty} l\, M_l\, h\, \nu_1. \tag{12}$$

In D wurde gezeigt, daß bei Einführung einer Matrix $B$ vermöge

$$B = i \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m\, c_{-m} \tag{13}$$

die Beziehung

$$E - W = \tfrac{1}{2}\,(B^2 - \tfrac{1}{4})\, h\, \nu_1 \tag{14}$$

gilt[1]). Die physikalische Bedeutung der Matrix $B$ wurde dabei durch die Ergebnisse in Teil I in ein noch deutlicheres Licht gerückt. Aus der Definition (13) von B, aus den Gleichungen (3), (4), (6) und (7), sowie aus den Vertauschungsrelationen für die $a$ und $c$ folgt nämlich

$$B = L_0^- - \tfrac{1}{2} + \sum_{m=0}^{\infty} (L_m^+ - L_m^-). \tag{15}$$

Diese Formel geht bei kontinuierlicher Schreibweise in die Gleichung (7) von Teil I über. Bis auf den Term $L_0^- - \frac{1}{2}$ ist also auch hier $B$ der Unterschied in der Anzahl positiver und negativer Neutrinos[2]). Wie in D gezeigt wurde, gehören in Übereinstimmung mit Gleichung (15) die Eigenwerte von $B$ der Reihe der Zahlen $\cdots -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots$ an.

Die Matrix $B$ ist insofern eine für das Neutrinofeld sehr charakteristische Größe, als sie bei dem gewöhnlichen Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie (Emission, Absorption, Dispersion) konstant bleibt. Denn der Term in der Hamilton-Funktion, der die Wechselwirkung bei solchen Vorgängen beschreibt, ist eine Funktion der $b_l$, und diese sind, wie in D gezeigt, sämtlich mit $B$ vertauschbar. Hiermit wäre dann nach Gleichung (15) die Differenz der Anzahl positiver und negativer Neutrinos höchstens einer Änderung um eine Einheit fähig, indem $L_0^-$ von 0 auf 1 oder umgekehrt von 1 auf 0 springt. Drückt man jedoch $b_l$ durch $a_m^+$, $a_m^-$ aus, so kommt $a_0^-$ gar nicht darin vor; $L_0^-$ bleibt also bei Strahlungswechselwirkungen konstant und damit auch die eben genannte Differenz.

---

[1]) In D waren die Energiegrößen in der Einheit $h\,\nu_1$ ausgedrückt, weswegen in Gleichung (14) der Faktor $h\,\nu_1$ auf der rechten Seite fehlte. — [2]) In einer relativistischen Theorie mit Neutrinos und Neutrinolöchern zu identifizieren.

*§ 3. Statistik im eindimensionalen endlichen Hohlraum.* Nach den Untersuchungen in B haben in einem Neutrinofelde mit vorgegebenen Werten der $L_m$ und $N_m$, d. h. mit bestimmten Anzahlen der Neutrinos in den einzelnen stationären Zuständen, die $M_l$ nicht bestimmte Werte; denn die Matrizen $M_l$ sind nicht mit den Matrizen $L_m$ und $N_m$ vertauschbar und können daher auch nicht gleichzeitig mit ihnen auf Diagonalform gebracht werden. Dagegen ist es wohl möglich, für die $M_l$ Erwartungswerte anzugeben, und das ist auch schon in B geschehen. Deuten wir den Erwartungswert von $M_l$ durch einen Strich an, so gilt nach Gleichung (13) in B

$$\overline{M}_l = \frac{1}{2\,l}\,[L_0 N_l + L_l N_0 + L_l\,(1 - N_0) + N_l\,(1 - L_0)]$$
$$+ \frac{1}{l}\sum_{m=1}^{l-1} L_m N_{l-m} + \frac{1}{l}\sum_{m=1}^{\infty}\,[L_{m+l}\,(1 - N_m) + N_{m+l}\,(1 - L_m)]. \qquad (16)$$

Ganz entsprechend kann man auf Grund der Gleichungen (10), (11), sowie (6), (7) die Erwartungswerte der $M_l$ durch die Besetzungszahlen $L_m^+$ und $L_m^-$ ausdrücken. Man erhält dann

$$\overline{M}_l = \frac{1}{l}\,[L_0^+\,L_l^- + L_l^+\,(1 - L_0^+)]$$
$$+ \frac{1}{l}\sum_{m=1}^{l-1} L_m^+\,L_{l-m}^- + \frac{1}{l}\sum_{m=1}^{\infty}\,[L_{m+l}^+\,(1 - L_m^+) + L_{m+l}^-\,(1 - L_m^-)], \qquad (17)$$

wodurch nur das schon in Teil I, Gleichung (24) angeführte Ergebnis seine Bestätigung in der diskreten Schreibweise findet.

Gleichung (17) besagt, daß sich die mittlere Anzahl der Lichtquanten von der Sorte $l$ aus zwei Arten von Beiträgen zusammensetzt: Die Terme der ersten Summe rühren von Paaren positiver und negativer Neutrinos mit der Energiesumme $lh\nu_1$ her, die durch gleichzeitiges Verschwinden ein Lichtquant dieser Energie liefern können; die Terme der zweiten Summe entsprechen je einem positiven oder negativen Neutrino und einem positiven oder negativen unbesetzten Zustand, der um den Energiebetrag $lh\nu_1$ tiefer liegt, so daß der Sprung des Neutrinos in den unbesetzten Zustand ein Lichtquant $lh\nu_1$ liefert. Verschwindet die Differenz der Anzahl positiver und negativer Neutrinos, so ist nach Gleichung (15) $B = \pm\,\frac{1}{2}$ und damit nach Gleichung (14) $E = W$. Man hat dann ganz analog dem in Teil I mit kontinuierlicher Schreibweise erhaltenen Resultat ein reines Strahlungsfeld. Sind dagegen nur Neutrinos der einen Sorte, etwa nur positive, anwesend, und zwar so, daß alle Zustände $L_0^+$ bis $L_m^+$ besetzt, alle höher gelegenen unbesetzt sind, so verschwinden nach Gleichung (17) die Erwartungswerte

aller $M_l$, und damit ist auch $W = 0$. Es liegt ein reines Neutrinofeld vor, wie entsprechend schon in Teil I für den unendlich großen Hohlraum gezeigt wurde.

Wir wollen nun von einem einzelnen Hohlraum zu einer statistischen Gesamtheit von gleichartigen Hohlräumen übergehen, in denen thermodynamisches Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur $T$ herrschen möge. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn das Neutrinofeld nicht nur durch die gewöhnlichen Strahlungskräfte, sondern auch durch Kernprozesse mit der Materie in Wechselwirkung treten kann, wird sich ein *vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht* einstellen. Deuten wir statistische Mittelwerte für die Gesamtheit der Hohlräume (im Gegensatz zu Erwartungswerten für den einzelnen Hohlraum) durch einen Doppelstrich an, so ist nach den schon in A, B und Teil I gegebenen Ausführungen

$$\bar{\bar{L}}_m = \bar{\bar{N}}_m = \bar{\bar{L}}_m^+ = \bar{\bar{L}}_m^- = \frac{x^m}{1 + x^m}, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{18}$$

mit der Abkürzung

$$x = e^{-h\nu_1/kT}. \tag{19}$$

Setzen wir in der Gleichung (16) oder (17) diese statistischen Mittelwerte, für $L_m$, $N_m$, $L_m^+$, $L_m^-$ ein, so erhalten wir als statistischen Mittelwert von $M_l$, wie schon in den früheren Arbeiten gezeigt,

$$\bar{\bar{M}}_l = \frac{x^l}{1 - x^l}, \qquad l = 1, 2, \ldots, \tag{20}$$

d. h. nach Gleichung (19) die Verteilung der Lichtquanten gemäß dem Planckschen Gesetz, *und zwar jetzt auch für einen endlichen Hohlraum mit diskreter Folge der Eigenfrequenzen*, ein Umstand, der sich später für den dreidimensionalen Fall als äußerst wichtig erweisen wird.

Wenn die Neutrinos nur durch gewöhnliche Strahlungswechselwirkung (Emission, Absorption, Dispersion) zu Übergängen zwischen ihren stationären Zuständen befähigt werden, stellt sich nach dem früher Gesagten das thermodynamische Gleichgewicht unter der Nebenbedingung ein, daß die Differenz der Anzahl positiver und negativer Teilchen einen festen Wert hat. Wir wollen dann der Kürze halber von einem *partiellen thermodynamischen Gleichgewicht* sprechen. Nach den Ergebnissen von Teil I gilt sodann

$$\bar{\bar{L}}_m^+ = \frac{a\, x^m}{1 + a\, x^m}, \qquad \bar{\bar{L}}_m^- = \frac{\frac{x^m}{a}}{1 + \frac{x^m}{a}}, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{21}$$

wobei die Konstante $a$ in ziemlich verwickelter Weise mit der konstanten Differenz der Anzahl positiver und negativer Neutrinos zusammenhängt. Ersetzt man $L_m^+$ und $L_m^-$ in Gleichung (17) durch die statistischen Mittelwerte (21), so erhält man auch hier den Ausdruck (20) für den statistischen Mittelwert von $M_l$.

Wir wollen noch für den Fall des vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts die Energiedifferenz $E - W$ zwischen Neutrino- und Strahlungsfeld näher betrachten. Zunächst folgt aus Gleichung (14) bei beliebiger Besetzung $L_m$, $N_m$ der Neutrinozustände

$$\frac{\bar{E} - \overline{W}}{h\nu_1} = \tfrac{1}{2}\,(\overline{B^2} - \tfrac{1}{4}) = \tfrac{1}{2}\sum_{m=1}^{\infty}[L_m\,(1 - N_m) + N_m\,(1 - L_m)], \qquad (22)$$

wobei von der Definition (13) von B, von den Vertauschungsrelationen für die $a$ und $c$, sowie von den Gleichungen (3) und (5) Gebrauch gemacht ist. Der Erwartungswert von $2\,(E - W)$ ist also gleich der Anzahl der zweifach entarteten Neutrinozustände $m > 0$, die nur einfach besetzt sind. Es ist hieraus leicht einzusehen, daß mit zunehmender Anzahl der besetzten Zustände die Differenz $\overline{E} - \overline{W}$ gegenüber $\overline{E}$ selbst mehr und mehr verschwindet. Denn wenn man die Anzahl der besetzten Zustände vergrößert, muß man dabei von stets höher liegenden Zuständen Gebrauch machen, die zu der Summe in Gleichung (22) jeder höchstens den Beitrag 1 liefern können, während ihr Beitrag zu $\overline{E}$ fortwährend zunimmt. Es ist daher begreiflich, daß nach Teil I, Gleichung (22) für den unendlich großen eindimensionalen Hohlraum, wo im allgemeinen unendlich viele Zustände besetzt sein werden, $\overline{E} = \overline{W}$ ist. Nach dem eben Gesagten gilt genauer, daß $(\overline{E} - \overline{W})/\overline{E}$ mit zunehmender Größe des Hohlraums verschwindet. Bilden wir in Gleichung (22) den statistischen Mittelwert $\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{W}}$, indem wir rechts für die $L_m$ und $N_m$ ihre statistischen Mittelwerte (18) einsetzen, so erhalten wir nach den Gleichungen (8), (12), (18) und (20)

$$\frac{\bar{E} - \overline{W}}{h\nu_1} = 2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{m\,x^m}{1 + x^m} - \sum_{m=1}^{\infty}\frac{m\,x^m}{1 - x^m} = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{x^m}{(1 + x^m)^2}, \qquad (23)$$

eine Beziehung, deren Richtigkeit im Anhang nachgewiesen wird.

*§ 4. Kennzeichnung der Neutrino- und Strahlungsfelder im dreidimensionalen Fall für einen endlichen Hohlraum.* Wir betrachten einen Hohlraum von kubischer Gestalt mit der Kantenlänge $L$ und dem Volumen $V = L^3$. Die Partialwellen des Neutrinofeldes sind jetzt durch die drei Komponenten $m_1$, $m_2$, $m_3$ ihres Wellenzahlvektors charakterisiert. Bei ganzzahliger Indizierung nehmen sie die Werte $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ an. Die

einzelnen stationären Zustände der Neutrinos im Hohlraum können jeder durch einen Gitterpunkt mit ganzzahligen Koordinaten in einem $m_1 m_2 m_3$-Raum dargestellt werden. Die zugehörige Frequenz ist hier im Gegensatz zum Ausdruck (1)

$$\nu_{m_1 m_2 m_3} = \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}\,.\,\nu_1, \qquad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \tag{24}$$

wo $\nu_1$ wiederum durch Gleichung (2) gegeben ist. Ebenso wie die Frequenz müssen die Amplituden der Partialwellen und die zugehörigen Besetzungszahlen mit Hilfe der drei Indizes $m_1$, $m_2$, $m_3$ voneinander unterschieden werden.

Auch die Partialwellen des Strahlungsfeldes sind durch drei Indizes $l_1$, $l_2$, $l_3$ gekennzeichnet, welche ganzzahlige Werte annehmen. An Stelle des Ausdrucks (9) für die Frequenz tritt hier analog an Gleichung (24)

$$\nu_{l_1 l_2 l_3} = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}\,.\,\nu_1, \qquad l_1, l_2, l_3 = \pm 1, \pm 2, \ldots. \tag{25}$$

Wir wollen nun das Strahlungsfeld auf folgende Weise auf das Neutrinofeld zurückführen. In unserer geometrischen Darstellung der Partialwellen durch Gitterpunkte im Wellenzahlraum ziehen wir den Strahl vom Ursprung aus nach dem Gitterpunkt $l_1 l_2 l_3$. Der dem Ursprung am nächsten gelegene Gitterpunkt auf diesem Strahl hat relativ prime Indizes $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$. Für den ursprünglich ins Auge gefaßten Gitterpunkt gilt dann

$$l_1 = l\lambda_1, \quad l_2 = l\lambda_2, \quad l_3 = l\lambda_3$$

mit ganzzahligem positiven $l$. Indem wir nun die einzelnen Strahlen durch die Wertetripel $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$, kurz $\lambda$ genannt, unterscheiden, wollen wir die Amplitude der zum Zustande $l_1 l_2 l_3$ gehörigen Partialwelle des Strahlungsfeldes mit $b_{\lambda, l}$ bezeichnen. Deuten wir wie früher im eindimensionalen Fall die adjungierten Größen durch negative Werte des Index $l$ an, so soll jetzt die Amplitude $b_{\lambda, l}$ gegeben sein durch

$$\sqrt{|l|}\, b_{\lambda, l} = i \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{\lambda, m}\, c_{\lambda, l-m}. \tag{26}$$

Es wird also ein Zusammenhang von $b$ mit denjenigen und nur denjenigen der $a$ und $c$ postuliert, welche zu Partialwellen des Neutrinofeldes mit gleicher Fortpflanzungsrichtung wie die ins Auge gefaßte Partialwelle des Strahlungsfeldes gehören. In unserer geometrischen Darstellung der Partialwellen durch Gitterpunkte im Wellenzahlraum bedeutet dies, daß ein Gitterpunkt des Strahlungsfeldes nur mit den auf dem gleichen Strahl vom Ursprung aus gelegenen Gitterpunkten des Neutrinofeldes in Beziehung gebracht wird. Da diese nach den Gleichungen (24) und (25) auch energetisch

äquidistant liegen, ist die Zurückführung des dreidimensionalen auf den eindimensionalen Fall durch Gleichung (26) eine vollständige, so daß vor allem die $b$ den Vertauschungsrelationen der Boseschen Statistik genügen, wenn man die $a$ und $c$ denen der Dirac-Fermischen Statistik unterwirft[1]). Auch die anderen vom eindimensionalen Fall her bekannten Relationen können auf die Gitterpunkte eines jeden Strahles übertragen werden. Nur muß man dann wiederum die verschiedenen Größen durch die relativ primen Indizes $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ charakterisieren, deren Verhältnis die Richtung des betreffenden Strahles bestimmt. Schreibt man wie oben abkürzend $\lambda$ für $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$, so gilt z. B. jetzt

$$E_\lambda - W_\lambda = \tfrac{1}{2}\,(B_\lambda^2 - \tfrac{1}{4})\,h\nu_\lambda .$$

*§ 5. Statistik im dreidimensionalen Hohlraum.* Die Tatsache, daß für jeden Strahl die früheren Betrachtungen wörtlich übernommen werden dürfen, erleichtert die Diskussion der statistischen Eigenschaften der Neutrino- und Strahlungsfelder im dreidimensionalen Fall außerordentlich. Zunächst erhält man unmittelbar die Erwartungswerte der $M_{l_1 l_2 l_3}$ für jede Besetzung der Neutrinozustände. Will man das Neutrinofeld statistisch kennzeichnen, so wird man wie folgt vorgehen: Man betrachtet die Gitterpunkte, welche Partialwellen mit Fortpflanzungsrichtung innerhalb eines infinitesimalen Raumwinkels und mit Frequenz zwischen $\nu$ und $\nu + \mathrm{d}\nu$ entsprechen. Sie liegen in einem Gebiet, das einerseits von dem infinitesimalen Raumwinkel selbst mit der Spitze im Ursprung, andererseits durch zwei Kugelflächen begrenzt wird, deren Radien nach der Gleichung (24) oder (25) die Werte $\nu L/c$ und $(\nu + \mathrm{d}\nu)L/c$ haben, so daß bei zunehmender Größe von $L$ die Anzahl dieser Gitterpunkte ebenfalls anwächst, um beim Grenzübergang $L \to \infty$ beliebig groß zu werden. Es seien nun $L_m(\nu)$, $N_m(\nu)$, $L_m^+(\nu)$, $L_m^-(\nu)$ die statistischen Mittelwerte der Besetzungszahlen für die Neutrinozustände. Und zwar soll die Mittelung jeweils über diejenigen Gitterpunkte in dem erwähnten Gebiet erfolgen, die auf den zugehörigen Strahlen vom Ursprung aus gerechnet $m$-te Punkte sind, wodurch wir vorläufig die Möglichkeit offenlassen, daß die Verteilungsfunktion für ver-

[1]) Hier zeigt sich, warum im dreidimensionalen Fall eine halbzahlige Indizierung $m_1 m_2 m_3$ der $a$ und $c$ nicht brauchbar ist. Diese führt nämlich nach Gleichung (26) zu einer ganzzahligen Indizierung $l_1 l_2 l_3$ der $b$, so daß das Gitter der Punkte $m_1 m_2 m_3$ gegenüber dem Gitter der Punkte $l_1 l_2 l_3$ verschoben ist. Nimmt man nun einen Strahl vom Ursprung durch einen Punkt $l_1 l_2 l_3$, so liegt darauf im allgemeinen nicht mitten zwischen aufeinanderfolgenden Punkten $l_1 l_2 l_3$ ein Punkt $m_1 m_2 m_3$, im Gegensatz zum eindimensionalen Fall. Damit verschwindet aber die Möglichkeit einer Zurückführung des dreidimensionalen auf den eindimensionalen Fall.

schiedene Werte von $m$ noch in verschiedener Weise von $\nu$ abhängt. Wir wollen zunächst zeigen, daß im Grenzfall eines unendlich großen Hohlraums die so gekennzeichnete Neutrinoverteilung zu einer Verteilung der Lichtquanten $M(\nu)$ Anlaß gibt, in welcher von den bei Einführung eines Periodenwürfels ausgezeichneten Achsenrichtungen kein Einfluß mehr übrigbleibt.

Wir fragen zu diesem Zwecke nach dem Bruchteil $\sigma$ der Gitterpunkte in unserem Gebiet, der relativ prime Indizes hat, so daß diese Gitterpunkte die ersten sind, denen man auf den betreffenden Strahlen vom Ursprung aus begegnet. Für ein zweidimensionales Gitter ist nach bekannten mathematischen Sätzen[1]) jener Bruchteil asymptotisch (d. h. hier im Grenzfall eines unendlich großen Hohlraums) gleich

$$\sigma = \frac{1}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^2}} = \frac{6}{\pi^2}.$$

Für das dreidimensionale Gitter läßt sich ganz analog beweisen, daß

$$\sigma = \frac{1}{\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^3}} \tag{27}$$

ist. Der Bruchteil der Gitterpunkte in unserem Gebiet mit Frequenzen zwischen $\nu$ und $\nu + \mathrm{d}\nu$, die $l$-te Punkte auf diesen Strahlen sind, ist $\sigma/l^3$: denn die ersten Gitterpunkte auf den zugehörigen Strahlen sind die mit relativ primen Indizes in einem Gebiet, das aus dem betrachteten Gebiet durch Verkleinerung im Verhältnis $1 : l$ hervorgeht.

Für einen der eben genannten $l$-ten Gitterpunkte berechnet sich der Erwartungswert für die Anzahl der Lichtquanten gemäß Gleichung (16) oder (17), wenn man darin unter $L_m$, $N_m$ oder $L_m^+$, $L_m^-$ die Besetzungszahlen der Neutrinozustände auf dem betreffenden Strahl versteht. Der Mittelwert $M_l(\nu)$ für alle $l$-ten Gitterpunkte in unserem Gebiet ergibt sich, indem man $L_m$, $N_m$ oder $L_m^+$, $L_m^-$ mit Hilfe der oben eingeführten Funktionen $L_m(\nu)$ usw. durch ihre mittleren Werte ersetzt auf Grund der Beziehungen

$$L_m = L_m\left(\frac{m}{l}\nu\right), \qquad N_m = N_m\left(\frac{m}{l}\nu\right),$$

$$L_m^+ = L_m^+\left(\frac{m}{l}\nu\right), \qquad L_m^- = L_m^-\left(\frac{m}{l}\nu\right).$$

Hieraus sieht man direkt, daß die Orientierung des ins Auge gefaßten infinitesimalen Raumwinkels gegenüber den Achsenrichtungen des Perioden-

[1]) P. Bachmann, Zahlentheorie, 1. Aufl., Bd. 2, S. 429.

kubus im Grenzfall eines unendlich großen Hohlraums auf das Endresultat keinen Einfluß hat, in Übereinstimmung mit der oben gemachten Behauptung. Weiterhin sieht man, daß ein reines, von Strahlung freies Neutrinofeld vorliegt, wenn entweder

$$L_m^+(\nu) = 0 \text{ für } m > 1, \qquad L_m^-(\nu) = 0 \text{ für alle } m$$

oder

$$L_m^+(\nu) = 0 \text{ für alle } m, \qquad L_m^-(\nu) = 0 \text{ für } m > 1$$

ist.

Sind die Funktionen $L_m(\nu)$ usw. insbesondere unabhängig von $m$, so daß wir einfach $L(\nu)$ usw. schreiben können, und ist außerdem

$$L(\nu) = N(\nu) = L^+(\nu) = L^-(\nu),$$

so wird der Mittelwert $M_l(\nu)$ einfach

$$M_l(\nu) = \frac{1}{l}\left[L(0)\,L(\nu) + L(\nu)\,(1 - L(0))\right]$$

$$+ \frac{1}{l}\sum_{m=1}^{l-1} L\left(\frac{m}{l}\nu\right) L\left(\frac{l-m}{l}\nu\right) + \frac{2}{l}\sum_{m=1}^{\infty} L\left(\frac{l+m}{l}\nu\right)\left(1 - L\left(\frac{m}{l}\nu\right)\right).$$

Wir müssen nun die letzte Gleichung noch über alle Werte von $l$ mitteln, um den endgültigen Mittelwert $M(\nu)$ der Anzahl der Lichtquanten für alle Gitterpunkte in unserem Gebiet zu finden, und zwar unter Berücksichtigung des oben erwähnten Umstandes, daß die Häufigkeit der $l$-ten Gitterpunkte durch $\sigma/l^3$ gegeben ist. So kommt

$$M(\nu) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\sigma}{l^4}\Big[L(0)\,L(\nu) + L(\nu)\,(1 - L(0))$$

$$+ \sum_{m=1}^{l-1} L\left(\frac{m}{l}\nu\right) L\left(\frac{l-m}{l}\nu\right) + 2\sum_{m=1}^{\infty} L\left(\frac{l+m}{l}\nu\right)\left(1 - L\left(\frac{m}{l}\nu\right)\right)\Big].$$

Dieser Ausdruck kann mit Hilfe von Stieltjesschen Integralen geschrieben werden, wenn man wie folgt eine diskontinuierliche, monoton wachsende Funktion $F(\alpha)$ einführt. In einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit den Veränderlichen $l$ und $m$ betrachten wir den Sektor, der durch die $l$-Achse und die Gerade $m = \alpha l$ begrenzt wird. Den innerhalb des Sektors gelegenen Punkten mit ganzzahligen $l$ und $m$ geben wir das Gewicht $\sigma/l^4$, den eventuell auf der Begrenzung gelegenen derartigen Punkten das Gewicht $\sigma/2\,l^4$. Den Nullpunkt schließen wir aus. Die Summe der Gewichte über alle genannten Punkte sei $F(\alpha)$. Für $M(\nu)$ können wir hiermit schreiben

$$M(\nu) = \int_0^1 L(\alpha\nu)\,L\big((1-\alpha)\,\nu\big)\,\mathrm{d}F(\alpha) + 2\int_0^{\infty} L\big((1+\alpha)\,\nu\big)\,\big(1 - L(\alpha\nu)\big)\,\mathrm{d}F(\alpha). \quad (28)$$

Die Formel (28) ähnelt weitgehend der entsprechenden Formel für den eindimensionalen unendlichen Hohlraum [siehe z. B. Gleichung (19) in Teil I], in die sie übergeht, wenn man $F(\alpha) = \alpha$ setzt.

Wir wollen endlich noch den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts behandeln. Wir nehmen einen Strahl, dessen erster Gitterpunkt vom Ursprung aus die teilerfremden Indizes $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ haben möge. Ihm entspricht die Grundfrequenz

$$\nu = \nu_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} = \sqrt{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2} \cdot \nu_1$$

des Strahles. Betrachten wir die auf dem Strahl gelegenen Gitterpunkte $m\lambda_1, m\lambda_2, m\lambda_3$, kurz $\lambda, m$ genannt, so sind ihre mittleren Neutrinobesetzungszahlen wiederum durch die Gleichungen (18) oder (21) gegeben; d. h. es gilt im Falle vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts

$$\bar{\bar{L}}_{\lambda, m} = \bar{\bar{N}}_{\lambda, m} = \bar{\bar{L}}^{+}_{\lambda, m} = \bar{\bar{L}}^{-}_{\lambda, m} = \frac{x_\lambda^m}{1 + x_\lambda^m}, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{29}$$

im Falle partiellen thermodynamischen Gleichgewichts

$$\bar{\bar{L}}^{+}_{\lambda, m} = \frac{a_\lambda x_\lambda^m}{1 + a_\lambda x_\lambda^m}, \qquad \bar{\bar{L}}^{-}_{\lambda, m} = \frac{\frac{x_\lambda^m}{a_\lambda}}{1 + \frac{x_\lambda^m}{a_\lambda}}, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{30}$$

wo

$$x_\lambda = e^{-h\nu_\lambda / kT} \tag{31}$$

ist und auch die Konstante $a_\lambda$ für die einzelnen Strahlen verschiedene Werte haben kann, die mit der Differenz der Anzahl positiver und negativer Neutrinos auf dem betreffenden Strahl zusammenhängen. Sowohl im Falle des vollständigen als auch des partiellen thermodynamischen Gleichgewichts folgt wie früher

$$\bar{\bar{M}}_{\lambda, l} = \frac{x_\lambda^l}{1 - x_\lambda^l}, \qquad l = 1, 2, \ldots, \tag{32}$$

für die Besetzung der Lichtquantenzustände auf dem Strahl, d. h. die Plancksche Verteilung.

Wesentliche Unterschiede gegenüber dem eindimensionalen Fall ergeben sich erst, wenn man die Gesamtenergie der Neutrinos und der Strahlung ins Auge faßt. Für einen sehr großen Hohlraum berechnen sich $E$ und $W$ in der üblichen Weise, indem man fragt, wieviel Gitterpunkte Frequenzen zwischen $\nu$ und $\nu + d\nu$ haben, diese Anzahl mit der mittleren Besetzung durch Neutrinos bzw. Lichtquanten entsprechend den Formeln (29)

oder (30) und (32) sowie mit der Energie dieser Neutrinos oder Lichtquanten multipliziert und über $\nu$ integriert. Da die Zahl der Gitterpunkte zwischen $\nu$ und $\nu + \mathrm{d}\nu$ nach Gleichung (24) oder (25)

$$\frac{4\pi V}{c^3}\,\nu^2\,\mathrm{d}\nu$$

beträgt, erhält man so für den Fall vollständigen thermodynamischen Gleichgewichts

$$\overline{\overline{E}} = \frac{8\pi V h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3\,\mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT}+1} = \frac{7}{15}\cdot\frac{\pi^5 k^4}{c^3 h^3}\cdot T^4\cdot V, \tag{33}$$

$$\overline{\overline{W}} = \frac{4\pi V h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3\,\mathrm{d}\nu}{e^{h\nu kT}-1} = \frac{4}{15}\cdot\frac{\pi^5 k^4}{c^3 h^3}\cdot T^4\cdot V, \tag{34}$$

wie schon in A ausgerechnet wurde[1]). Es ist also $\overline{\overline{E}} \neq \overline{\overline{W}}$.

Im Hinblick auf die Ergebnisse für den eindimensionalen Fall, für den ja im Grenzfall eines sehr großen Hohlraumes $\overline{E} = \overline{W}$ und daher auch $\overline{\overline{E}} = \overline{\overline{W}}$ gefunden wurde, dürfte es zunächst verwundern, daß im dreidimensionalen Fall $\overline{\overline{E}} \neq \overline{\overline{W}}$ ist, obwohl wir ja den dreidimensionalen Fall durch Betrachtung der einzelnen Strahlen im Wellenzahlraum auf den eindimensionalen Fall zurückgeführt haben. Dieser scheinbar paradoxe Sachverhalt klärt sich auf folgende Weise: Die Beziehung $\overline{E} \neq \overline{W}$ im eindimensionalen Fall gilt ja nur für den unendlich großen eindimensionalen Hohlraum, wo die Energieunterschiede aufeinanderfolgender Zustände $m$ der Neutrinos beliebig klein werden. Unter den Strahlen im Wellenzahlraum des dreidimensionalen Falles jedoch befindet sich stets ein endlicher Bruchteil, für den bei Vergrößerung des Hohlraums der energetische Abstand aufeinanderfolgender Gitterpunkte endlich bleibt. Diese Strahlen sind verantwortlich für den endlichen Unterschied, der zwischen $\overline{\overline{E}}$ und $\overline{\overline{W}}$ bestehen bleibt, wenn man über alle Strahlen summierend die Gesamtenergie des Neutrino- und Strahlungsfeldes bildet.

Es sei dies noch näher ausgeführt, um zu zeigen, daß so auch quantitative Übereinstimmung herrscht. Wir nehmen einen Strahl mit der Grundfrequenz $\nu_\lambda$. Gemäß Gleichung (23) gilt hierfür:

$$\overline{\overline{E}}_\lambda - \overline{\overline{W}}_\lambda = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x_\lambda^m}{(1+x_\lambda^m)^2}\,h\nu_\lambda.$$

[1]) Wegen der Tatsache, daß in einer relativistischen Theorie die Neutrinos mit vierkomponentigen statt mit zweikomponentigen Wellenfunktionen beschrieben werden müssen und daß das Strahlungsfeld transversalen Charakter hat, sind die Werte von $E$ und $W$ noch mit einem Faktor 2 zu multiplizieren.

Es tritt nun die Frage auf, wieviel Strahlen eine Grundfrequenz zwischen $\nu_\lambda$ und $\nu_\lambda + \mathrm{d}\nu_\lambda$ haben. Diese Frage ist gleichwertig mit der anderen, welcher Bruchteil der Gitterpunkte mit Frequenzen zwischen $\nu_\lambda$ und $\nu_\lambda + \mathrm{d}\nu_\lambda$ relativ prime Indizes hat. Nach den oben gegebenen Ausführungen ist dieser Bruchteil gleich $\sigma$, wo $\sigma$ durch Gleichung (27) gegeben ist. Es haben also

$$\frac{4\pi V\sigma}{c^3}\,\nu_\lambda^2\,\mathrm{d}\nu_\lambda$$

Strahlen Grundfrequenzen zwischen $\nu_\lambda$ und $\nu_\lambda + \mathrm{d}\nu_\lambda$. Man erhält deshalb für alle Strahlen zusammen

$$\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{W}} = \frac{4\pi V\sigma h}{c^3}\int_0^\infty \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{mh\nu_\lambda/kT}}{(e^{mh\nu_\lambda/kT}+1)^2}\,\nu_\lambda^3\,\mathrm{d}\nu_\lambda .$$

Partielle Integration ergibt

$$\overline{\overline{E}} - \overline{\overline{W}} = \frac{12\pi V\sigma kT}{c^3}\int_0^\infty \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m}\,\frac{\nu_\lambda^2\,\mathrm{d}\nu_\lambda}{e^{mh\nu_\lambda/kT}+1}$$

$$= \frac{12\pi V\sigma k^4T^4}{c^3h^3}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m^4}\int_0^\infty \frac{z^2\,\mathrm{d}z}{e^z+1} = \frac{4}{15}\cdot\frac{\pi^5k^4}{c^3h^3}\cdot T^4\cdot V\cdot\sigma\left(1-\frac{1}{2^3}+\frac{1}{3^3}-\cdots\right)$$

$$= \frac{3}{15}\cdot\frac{\pi^5k^4}{c^3h^3}\cdot T^4\cdot V.$$

Dieser Wert stimmt aber mit dem aus den Gleichungen (33) und (34) erhaltenen überein.

*§ 6. Anhang.* Beweis der Gleichung (23):

$$2\sum_{m=1}^{\infty}\frac{m\,x^m}{1+x^m} - \sum_{m=1}^{\infty}\frac{m\,x^m}{1-x^m} = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{x^m}{(1+x^m)^2}, \qquad x<1.$$

Entwicklung der Ausdrücke hinter dem Summenzeichen in Potenzreihen von $x$ ergibt

$$\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\left[(-1)^{n-1}\cdot 2m - m - (-1)^{n-1}\cdot n\right]x^{mn} = 0.$$

Setzen wir $mn = p$, so ist zu zeigen, daß der Koeffizient von $x^p$ für $p = 1, 2, 3, \ldots$ verschwindet.

Es sei zunächst $p$ eine ungerade Zahl. Dann sind in allen Paaren $m, n$ von positiven ganzen Zahlen, deren Produkt $p$ ist, $m$ und $n$ beide ungerade. Der Koeffizient von $x^p$ wird deshalb

$$\sum_{m,\,n}^{mn=p}(m-n),$$

zu summieren über die genannten Paare. In dieser Summe heben sich aber die Terme $m$, $n$ und $n$, $m$ paarweise auf, so daß der Koeffizient in der Tat verschwindet.

Es sei ferner $p$ gerade, und zwar vom Typus $2^k q$, wo $q$ ungerade ist. Der Koeffizient von $x^p$ lautet jetzt

$$\sum_{\substack{m=g\\n=u}}^{mn=p}(m-n)+\sum_{\substack{m\\n=g}}^{mn=p}(n-3m),$$

wobei die erste Summe über die Wertepaare mit geradem $m$ und ungeradem $n$, die zweite Summe über die Wertepaare mit beliebigem $m$ und geradem $n$ zu erstrecken ist, unter der Bedingung $mn=p$. Es seien $t_1, t_2, \ldots, t_r$ die Teiler von $q$. Zur ersten Summe tragen dann folgende Wertepaare $m$, $n$ bei:

$$m = 2^k t_1, \ldots, 2^k t_r,$$
$$n = \frac{q}{t_1}, \quad \ldots, \quad \frac{q}{t_r},$$

zur zweiten dagegen

$$m = 2^{k-1}t_1, \ldots, 2^{k-1}t_r; \quad \ldots; \qquad t_1, \ldots, t_r,$$
$$n = 2\frac{q}{t_r}, \quad \ldots, 2\frac{q}{t_r}; \quad \ldots; \quad 2^k\frac{q}{t_1}, \ldots, 2^k\frac{q}{t_r}.$$

Es wird so die erste Summe gleich

$$2^k\sum_j t_j - \sum_j \frac{q}{t_j}, \tag{35}$$

die zweite Summe

$$(2+\cdots+2^k)\sum_j\frac{q}{t_j} - 3(1+\cdots+2^{k-1})\sum t_j$$
$$= 2(2^k-1)\frac{q}{t_j} - 3(2^k-1)\sum_j t_j. \tag{36}$$

Nun ist aber

$$\sum_j\frac{q}{t_j} = \sum_j t_j,$$

denn die linke Summe ist auch die Summe aller Teiler von $q$. Die Ausdrücke (35) und (36) geben deshalb zusammen Null.

# Zur Ableitung des Nernstschen Theorems.

Von **Roland Brunner** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. März 1936.)

Es wird gezeigt, wie mit Hilfe eines Gedankenexperimentes die allgemeine Vorschrift zur Bildung des bestimmten Integrals aus der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung gefunden wird. Dieses Ergebnis führt seinerseits zur allgemeinen Bestimmung der Entropiekonstante.

§ 1. Im Rückblick seiner Monographie „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes" berührt Nernst[1]) die Frage nach weiteren Hauptsätzen der Thermodynamik und glaubt, daß diese Frage vollkommen eindeutig und sicher verneint werden kann, so daß weitere Fortschritte nur noch von untergeordneter Bedeutung sein können.

Ohne jedoch auf die angeführten Gründe eingehen zu müssen, kann man einen prinzipiellen Einwand gegen die Nernstsche Auffassung erheben. Dazu greifen wir auf die ursprüngliche Formulierung[2]) des dritten Wärmesatzes zurück, welche sich auf die Betrachtung kondensierter Körper mit stetigen Veränderungen beschränkt. Dort wird die neue Erkenntnis $\mathrm{d}A/\mathrm{d}T = 0$ (für $T = 0$) ($A$ ist die Änderung der freien Energie; $T$ die abs. Temperatur) verwendet, um die zwei Konstanten $a_0$ und $\alpha$ zu bestimmen, d. h. sie müssen verschwinden, damit der Anschluß an das Experiment erreicht wird. Wenn aber diese Konstanten (insbesondere die Integrationskonstante $a_0$) ganz allgemein auf Grund einer umfassenderen Anschauung berechnet werden könnten, so müßte die gegenseitige Abhängigkeit obiger Bedingungen verschwinden, bzw. die Annahme $\mathrm{d}A/\mathrm{d}T = 0$ (für $T = 0$) würde als Folgerung erscheinen und demnach ein einziges diesbezügliches Experiment als direkter Beweis des Nernstschen Theorems gelten können. Insofern sollte also ein prinzipieller Fortschritt möglich sein, obwohl selbstverständlich die Nernstsche Forderung, d. h. der Wert Null der fraglichen Konstanten ungeändert bleiben muß.

§ 2. Es wird kaum ein Zweifel darüber bestehen können, daß die Erreichung endlicher Temperaturen, seien sie noch so tief oder noch so hoch, nur von der Experimentierkunst und deren Fortschritte abhängt. Ganz anders verhält es sich mit der Grenze $T = 0$, denn bekanntlich ist der Inhalt des dritten Wärmesatzes gleichbedeutend mit dem Prinzip der Unerreich-

---

[1]) 1. Aufl. bei W. Knapp, Halle, Seite 184, 1918. — [2]) l. c. Seite 65—69; Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 20. Dez. 1906.

barkeit des absoluten Temperaturnullpunktes. Aus Analogiegründen aber läßt sich mit gleichem Rechte fragen, ob das thermodynamische Verhalten der Körper, wie es für stets abnehmende, auch für fortgesetzt zunehmende Temperaturen ein besonderes wird? Ja, diese Frage kann noch bestimmter lauten: Folgt nicht notwendig die Auffindung eines Wärmesatzes im Zusammenhang mit der oberen Temperaturgrenze $T = \infty$, nachdem im Zusammenhang mit der unteren $T = 0$ der dritte Hauptsatz entdeckt wurde?

Einerseits können wir keinen Grund für eine besondere Auszeichnung der unteren Temperaturgrenze vor der oberen angeben (gemeinsame Eigenschaft der Unerreichbarkeit!), und andererseits wissen wir über das thermodynamische Verhalten der Körper bei fortgesetzt wachsender Temperatur nichts Bestimmtes. Bestünde allerdings eine vollständige Analogie zwischen $T \to 0$ und $T \to \infty$, so wäre vorauszusehen, daß das thermodynamische Verhalten der Körper auch bei $T \to \infty$ vom Nernstschen Hauptsatz beherrscht würde. Wir werden im folgenden zeigen, daß dies zutrifft, und deshalb sowohl der Nernstsche als auch unser Standpunkt eine gewisse Berechtigung hat.

§ 3. Wie nun Pólányi[1]) bereits abgeleitet hat, besteht vollkommene thermodynamische Analogie zwischen den Zuständen beim Druck $p = \infty$ und $T = 0$ (Satz der Gleichheit von Entropiegehalt und Druckentlastungsentropie) ausgedrückt durch:

$$S_T^p = \int_p^\infty \frac{\partial v}{\partial T} \mathrm{d}\, p. \tag{1}$$

Das ist für uns ein sehr wichtiges Resultat, denn es liegt ganz im Sinne unserer Auffassung, obwohl die Zustände in bezug auf verschiedene Variablen verglichen werden. Aber über die zulässigen Temperaturgrenzen ist nichts Besonderes erwähnt; doch gerade dieser Umstand lud ein, unsere Betrachtungen hier anzuknüpfen.

Zur Gewinnung seines Satzes benutzt Pólányi die Quantenhypothese. Es zeigt sich dann, daß bei $p = \infty$ auch die Schwingungszahl der Atome unendlich wird, was aber ebenso deren Bewegungslosigkeit bedeutet, also ganz dasselbe wie für den Zustand der Atome bei $T = 0$. Im besonderen führt Pólányi seine Untersuchung am Beispiel der isothermen Kompression bis $p = \infty$ aus. Wir möchten nun folgendes bemerken: Wenn sich ein Körper unter unendlich hohem Druck, jedoch also bei „endlicher Temperatur", genau so verhält wie beim absoluten Nullpunkt, so wird es zweifelhaft, ob

[1]) M. Pólányi, ZS. f. phys. Chem. **83**. 339. 1913.

diese Temperatur auch wirklich an diesem Körper und nicht nur in seiner Nachbarschaft gemessen werden kann. Man könnte nämlich ebensogut sagen: Kompression bis $p = \infty$ sei ein der Abkühlung bis $T = 0$ analoges Verfahren, wobei hier der Begriff der Isothermie seinen Sinn verlieren würde. Es ist als ob Nernst hierin ebenfalls eine gewisse Unsicherheit bemerkte, und zwar in doppelter Hinsicht. Denn in der kurzen Besprechung[1]) der Pólányischen Arbeit schwächt Nernst: „unter $p = \infty$" ab auf: „unter sehr hohem Druck", und für die allgemeine Ausdrucksweise: „endliche Temperaturen" läßt er die Einschränkung entstehen: „bei nicht allzuhohen Temperaturen".

Es wird deshalb vorteilhafter die Frage aufgeworfen, ob überhaupt für denselben Körper eine Zustandsvariable unendlich anwachsen, eine andere dagegen gleichzeitig auf endliche Werte gehalten werden kann?

Wir halten dies für unwahrscheinlich. In der Tat gelingt es auch, unsere Vermutungen durch eine erneute, konsequent makroskopisch geführte Untersuchung zu bestätigen. Hingegen läßt sich überraschenderweise zeigen, daß an dem Satz von Pólányi eine scheinbar geringfügige Korrektur anzubringen ist, welche aber entscheidende Bedeutung besitzt, denn sie liefert sofort den Schlüssel zu einer Ableitung des dritten Wärmesatzes, die alle bisherigen, wie weiter oben besprochen, an Allgemeinheit übertrifft. Die bisherigen Ableitungen erscheinen dann als Hypothesen „ad hoc".

Dieser Ausblick lehrt, daß zur Erreichung prinzipieller Fortschritte im betreffenden Gebiet die Reinheit der ursprünglichen Methode erhalten bleiben muß, was vielleicht bisher zu wenig beachtet wurde. So wird z. B. die Grundidee in der Nernstschen Untersuchung [Über einen Versuch, von quantentheoretischen Betrachtungen zur Annahme stetiger Energieänderungen zurückzukehren[2])] ohne Zweifel mit dieser Einsicht verknüpft sein; doch konnte sich schwerlich der gewünschte Erfolg zeigen, nachdem ihm von vornherein (siehe einleitender Satz) die Spitze abgebrochen war.

§ 4. Um Einblick in das gestellte Problem zu gewinnen, müssen wir uns eines Gedankenexperiments bedienen, welches gestattet, ein System auf fortgesetzt höhere Temperaturen zu erwärmen. Das ist wohl der entschiedene Nachteil gegenüber dem praktischen Experimentieren bei tiefen Temperaturen. Aber wir dürfen nicht davor zurückschrecken; und wenn wir dafür sorgen, daß der Gebrauch von völlig hypothetischen Hilfsmitteln keinen Eingang findet, so können wir auch annehmen, daß im Verlauf des Gedankenexperiments die Verbindung mit der Wirklichkeit nicht verloren geht. (Verbotene Hilfsmittel sind insbesondere feste, hypothetische System-

[1]) Wärmesatz, l. c., S. 193. — [2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 83, 1916.

wände, die allen Temperaturen standhalten; beliebig ergiebige Wärmequellen unbekannter Herkunft, u. a. m.)

Hier möge erwähnt werden, daß Suzuki[1]) früher schon zum Teil ähnliche Gedanken für einen etwas anderen Zweck verfolgt hat. Doch auch in seinen Betrachtungen kommen endliche Zustandsvariablen gleichzeitig mit einer unendlich hohen vor. Er paßt sein Gedankenexperiment der Wirklichkeit zu wenig an, so daß ihm dessen universeller Charakter entgeht und trotz sehr bemerkenswerter Resultate eine Verzerrung entsteht.

Zur Ausführung unseres Vorhabens benötigen wir 1. ein System, welches den zu erhitzenden Körper enthält, 2. eine Wärmequelle. Für immer höhere Temperaturen versagen schließlich die Laboratoriums- bzw. terrestrischen Hilfsmittel den Dienst. Bessere Bedingungen werden wir hingegen im Stellarsystem antreffen[2]); und schließlich wird die Herstellung sehr hoher Temperaturen immer darauf hinauslaufen, eine Sonne aufbauen zu müssen! Der betrachtete Körper sei deshalb ein kleiner Raumteil um den Mittelpunkt einer Sonne; die Systemwandungen werden durch die Sternmasse gebildet, welche ihrerseits durch die Schwere zusammengehalten wird; und endlich ist die Wärmequelle diejenige des Sternes selbst. Im Mittelpunkt der Sterne sollen Temperaturen von etwa 50 Millionen Grad herrschen, ganz ausnahmsweise sogar 20 mal höhere (weiße Zwerge). Wir brauchen aber schließlich über alle Grenzen wachsende Temperaturen. Zunächst steigt die Temperatur im Sterninnern durch Kontraktion (bzw. Umwandlung der Gravitationsenergie, der eigentlichen Energiequelle, in Wärme). Einerseits erhöht sich dadurch die Wärmestrahlung in den Raum, und andererseits nähert sich der Stern dem labilen Zustand. Diesen Übeln begegnen wir durch Zufuhr neuer Materie, d. h. durch Vereinigung neuer Sonnen mit der ursprünglichen. Dann wird durch Wiederholung der Kontraktion eine weitere Erhöhung der inneren Temperatur folgen usw. So entwickelt sich ein wachsender Riesenstern dessen Mittelpunktstemperatur, unserem Vorhaben entsprechend, fortgesetzt steigt.

Nach Nernst[3]) liegt es aber im Sinne seines Wärmesatzes, daß auch die Gravitation einen endlichen, wenn wohl bei gewöhnlichen Bedingungen ungeheuer kleinen Temperaturkoeffizienten haben muß. Wenn aber die sogenannte charakteristische Temperatur der Gravitation endlich ist, so wird es auch die Gleichgewichtstemperatur sein, bei welcher ein Körper die Ponderabilität verliert. Dadurch würde die Fortführung unseres Experiments

[1]) S. Suzuki, Phys. ZS. **31**, 618, 1930. — [2]) Vgl. z. B. A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne. Berlin, Springer, 1928. — [3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 107, 1916; Wärmesatz, l. c. S. 180.

irgendwann in Frage gestellt, oder wir müßten, um doch weiter zu kommen, zu einer „beschwerenden" Hypothese greifen, was wir vorsätzlich vermeiden wollten. Nun muß jedoch Nernst seine Auffassung auf die Annahme stützen, daß ein Körper in verschiedenen Schwerefeldern auch verschiedene spezifische Wärmen aufzuweisen hat. Ist diese Ansicht haltbar? Der experimentelle Entscheid darüber steht noch aus. Doch für ein Experiment ist zu beachten, daß alle zur Messung dienenden Hilfsmittel, wie der Versuchskörper, der Wirkung desselben Feldes unterliegen. Daher ist eher vorauszusehen, daß ein Unterschied in den spezifischen Wärmen wegen der Unabhängigkeit der Gravitation von der Stoffart gar nicht gemessen werden kann — übrigens ganz analog dem berühmten Michelson-Morleyschen Versuchsergebnis.

Vom kinetischen Standpunkt aus ließe sich ein ganz ähnlicher Einwand erheben, doch sei nur noch betont, daß eine gegenseitige Beeinflussung von Temperatur und Gravitation, absolut betrachtet, sehr wohl stattfinden mag, daß aber, und was allein entscheidet, der Effekt prinzipiell nicht meßbar sein wird. Wir halten daher noch daran fest, daß es nicht möglich ist, eine endliche charakteristische Temperatur der Gravitation anzugeben.

Nunmehr können wir unser Experiment zu Ende führen, auch ohne nach den letzten Bausteinen zu fragen, in welche sich die Materie dabei auflösen mag; sie müssen nur die ponderable Eigenschaft bis zuletzt beibehalten. Wenn wir schließlich die gesamte, endliche Weltmaterie im Riesenstern vereinigt haben, soll sich dieser immer weiter kontrahieren und dessen Mittelpunktstemperatur weiter erhöhen, ohne mehr der Gefahr ausgesetzt zu sein, ein labiles Stadium zu erreichen. Mit anderen Worten, es kontrahiert sich die ganze Welt, wie es etwa der Anschauung aus der allgemeinen Relativitätstheorie entspricht (endliche, unbegrenzte Welt), doch ohne sinnstörende Abschnürungen.

Wäre aber die Materie schließlich inkompressibel, so würde der Prozeß bei einer maximalen Dichte stille stehen, und es wäre nichts Bestimmtes gewonnen. Es bestehen aber keine eindeutigen Anhaltspunkte für eine solche Auffassung. Ganz im Gegenteil müssen wir denken, daß wir nicht über die notwendig hohen Drucke verfügen, um jeden Körper auf beliebig kleines Volumen zu komprimieren. Danach ist die Grenze, welcher die Welt, unser System, durch fortgesetzte Kontraktion zustrebt, die *Punktförmigkeit*[1]).

[1]) Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß die Ausführung einer Kompression bis $p = \infty$ im Gedankenexperiment ebenfalls zum punktförmigen System führen muß (Kompression und Kontraktion werden dort identische Begriffe), oder wie weiter oben angedeutet, kann für $p = \infty$ $T$ nicht endlich

Zugleich muß die Temperatur in einem solchen System, welches eine endliche Energiemenge in einem unendlich kleinen Raum enthält, eine unendlich hohe sein. Aber andererseits ist es ebenso wichtig, zu erkennen, daß im selben System die Temperatur auch gleich Null bzw. nicht meßbar ist, denn in einem Punkt sind überhaupt alle Zustandsvariablen Null.

Es folgt daraus unmittelbar der Satz, daß das thermodynamische Verhalten der Körper bei $T = \infty$ demjenigen bei $T = 0$ analog ist, d. h. die Berthelot-Thomsensche Regel $A = U$ ($U$ ist die Änderung der Gesamtenergie) gilt bei $T = \infty$ ebenso unumschränkt wie bei $T = 0$.

§ 5. Unser Resultat, welches noch nicht unmittelbar verwendet werden kann, muß auf den ersten Anschein paradox wirken, weil in einem Körper die Entropie verschwindet, welchem sie fortwährend zugeführt wurde. Doch können wir die bisherige Auffassung der Clausiusschen Entropie unverändert beibehalten, wenn wir die Korrektur anbringen, die unser Ergebnis verlangt. Diese besteht darin, daß eine neue, der ersteren *entgegengesetzt gleiche Entropie* angenommen werden muß: die Pólányische, sobald es sich um Betrachtungen im Zusammenhang mit $T = \infty$ handelt. Mit anderen Worten, wenn der Entropiegehalt eines Körpers bei $T$ und $p$, gerechnet vom chemisch gleichen kondensierten Zustand bei $T = 0$ und $p = 0$: $S_T^p$ beträgt, so ist $-S_T^p$ gleich dem Entropiegehalt desselben Körpers bei $T$ und $p$, gerechnet von $T = \infty$ und $p = \infty$; oder es ist:

$$S_T^p = -\int_p^\infty \frac{\partial v}{\partial T}\,\mathrm{d}\,p. \tag{2}$$

Daher lautet der abgeänderte Satz von Pólányi: *Der Entropiegehalt eines Körpers ist seiner Druckentlastungsentropie entgegengesetzt gleich* (wobei es belanglos ist, welche Zustände auch immer zwischen $-S_T^p$ und Null herrschen mögen).

§ 6. Die Ableitung des Nernstschen Theorems gestaltet sich nun äußerst einfach. Da einerseits die Gültigkeit der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung vollständig gewahrt bleiben muß und andererseits eine negative Entropie eingeführt wird, so ist beides zugleich nur möglich, wenn auch negative Temperaturen eingeführt werden. Es bestehen daher die zwei identischen Gleichungen:

$$A - U = T \cdot S \tag{3}$$

und

$$A - U = (-T) \cdot (-S), \tag{3a}$$

wobei $S$ die isotherme reversible Entropiezufuhr bedeutet.

---

(konstant) bleiben, wie bei der Bestimmung der Druckentlastungsentropie nach Pólányi möglich wäre. Gleichermaßen sind bei $T = 0$ auch die übrigen Zustandsvariablen Null, d. h. untereinander völlig gleichwertig.

Die negative Entropie läßt sich aber auf negative Temperaturen zurückführen, so daß schließlich unser Gedankenexperiment den folgenden Satz ergibt: *Die thermodynamischen Funktionen A und U sind in bezug auf das Vorzeichen der Temperatur invariant*, was man auch das „thermodynamische Relativitätsprinzip" nennen kann.

Die allgemeine Integration von (3) ergibt nach Einsetzen von $\mathrm{d}A/\mathrm{d}T$ für $S$:

$$A = -T\int \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}\,T + a_0 \cdot T, \tag{4}$$

wobei $a_0$ die Integrationskonstante bedeutet. Durch Einführung des dritten Wärmesatzes bzw. $\mathrm{d}A/\mathrm{d}\,T = 0$ (für $T = 0$) galt nach Nernst[1])

$$A = -T\int_{\cdot}^{T} \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}\,T, \tag{5}$$

wobei eine untere Grenze des Integrals nicht angegeben werden konnte.

Nunmehr erhalten wir durch Einführung des thermodynamischen Relativitätsprinzips, bzw. durch Einführung der Integrationsgrenzen $T$ (obere) einerseits und $-T$ (untere) andererseits in (4) die zwei Gleichungen:

$$A = -T\int_{\cdot}^{T} \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}\,T + a_0 \cdot T \tag{6}$$

und

$$A = -T\int_{-T}^{\cdot} \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}\,T - a_0 \cdot T. \tag{6a}$$

Durch Addition fällt die Konstante $a_0$ heraus, und Division mit 2 ergibt:

$$A = -\frac{T}{2}\int_{-T}^{T} \frac{U}{T^2}\,\mathrm{d}\,T, \tag{7}$$

den vollständigen Ausdruck für den dritten Wärmesatz, wobei die Änderung der Gesamtenergie $U$ als Reihe nach ganzen Potenzen von $T$ entwickelt ($U$ als stetige Funktion von $T$ bis hinab zum absoluten Nullpunkt vorausgesetzt) nur nach geraden Potenzen erhalten wird, denn die ungeraden fallen wegen verschiedenen Vorzeichens heraus, also auch die Konstante $\alpha$, die vom ersten Gliede herrührt und von welcher eingangs die Rede ist.

[1]) Wärmesatz, l. c., S. 68.

Diese neu gewonnene Erkenntnis ersieht man auch leicht an Hand der üblichen graphischen Darstellung von $A$ und $U$, wie sie Fig. 1 zeigt.

Die bisherige Darstellung des Nernstschen Theorems entspricht der rechten Hälfte. Die neue enthält die Kurven in symmetrischer Anordnung in bezug auf die Ordinate, was auch veranschaulicht, daß Null und Unendlich thermodynamisch identische universelle Begriffe sind. (Die Punktförmigkeit bei $T = 0$ ist als unendliche Verdünnung der Materie aufzufassen.)

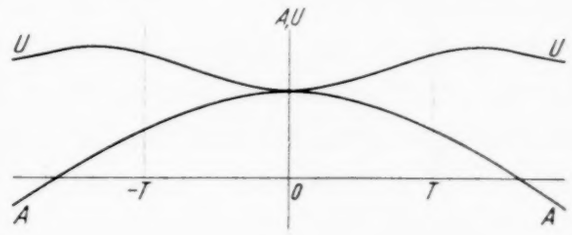


Fig. 1.

§ 7. Nun sei noch gezeigt, daß unsere Ableitung auch gestattet, den Wert der Entropiekonstante ein für allemal zu berechnen. Es sei der Entropiegehalt eines kondensierten Körpers bei $T$ und $p$:

$$S_T^p = \int \frac{dQ}{T} + S_0, \tag{8}$$

wobei $S_0$ die Entropiekonstante bedeutet.

Der negative Entropiegehalt, bzw. die Druckentlastungsentropie ist dann:

$$-S_T^p = S_{-T}^{-p} = -\left(\int \frac{dQ}{T} + S_0\right). \tag{8a}$$

Es ist aber auch durch Einführung negativer Temperaturen in (8):

$$S_{-T}^{-p} = -\int \frac{dQ}{T} + S_0. \tag{8b}$$

(8a) und (8b) müssen identisch sein, subtrahiert man sie daher voneinander und kürzt mit 2, so wird:

$$S_0 = 0. \tag{9}$$

*Die Entropiekonstante ist stets Null.* Dies ist aber eine Ableitung der Hypothese, welche bekanntlich schon Planck[1]) für seine weitergehende Formulierung des Nernstschen Wärmesatzes eingeführt hat.

§ 8. Nach Clausius galt der Satz vom ständigen Zunehmen der Entropie der Welt. Demgegenüber entsteht jetzt aus (8) und (8a) oder (8b) in Verbindung mit (9):

$$\int_{-T}^{T} \frac{dQ}{T} = 0, \tag{10}$$

[1]) M. Planck, Thermodynamik, Leipzig, Veit & Co, 3. Aufl., S. 269. 1911.

eine Gleichung, die dem Clausiusschen Satz einen neuen Inhalt gibt, und zwar: *Die Entropie der Welt ist dauernd Null.* Dies bedeutet auch, daß irgendwelcher Wärmezustand entropisch von beiden Grenzen $T = 0$ und $T = \infty$ gleich weit entfernt ist (thermodynamisches Äquivalenzgesetz). Daraus folgt einerseits, daß es theoretisch keine irreversiblen Prozesse mehr geben kann — praktisch aber hängt dies davon ab, ob es jeweils gelingt, die Welt auf einen Punkt zu komprimieren! Für differentielle Systeme hingegen gelten die alten Entropiesätze, positiv oder negativ genommen, unverändert weiter.

§ 9. Die Einführung negativer Temperaturen in die Termodynamik ohne eine physikalische Interpretation zu geben, bliebe sinnlos. Dafür besteht aber keine Schwierigkeit, wie vermutet werden könnte. Nach unseren Ergebnissen wird, universell betrachtet, jede und noch so geringe thermodynamische Irreversibilität im positiven durch den gleichzeitigen Vorgang im negativen Gebiete vollständig kompensiert. Im reinen materiellen System ist eine solche Kompensation bekanntlich unmöglich (Clausius), woraus folgt, daß der Sitz der Pólányischen Entropie im reinen physikalischen Raum, oder *Lichtäther*, gesucht werden muß [1]) (nicht zu verwechseln mit der bekannten Strahlungsentropie, die zum materiellen System gehört). Es ist etwa so, als ob in bezug auf die sichtbare Welt, der Lichtäther ein Spiegelbild der Materie in ungeheuerer Vergrößerung wäre.

Bisher sind allerdings noch nirgends negative Temperaturen gemessen worden; nachdem aber die charakteristische Temperatur der Gravitation mit derjenigen ihres Umwandlungspunktes bei $T = \infty$ bzw. $T = 0$ zusammenfällt, also die gegenseitige Umwandlung von Materie und Lichtäther nur in der punktförmigen Welt möglich ist, so ist verständlich, daß negative Temperaturen auch nie gemessen werden können. Doch ist das kein Nachteil, denn alle positiven Temperaturen irgendeines materiellen Systems sind negativ genommen zugleich diejenigen des entsprechenden ätherischen Systems. Es wäre also ganz sinnlos, wenn zum Beweise unserer Ableitung die wirkliche Messung negativer Temperaturen gefordert würde.

Vielmehr ist eine allgemeine experimentelle Prüfbarkeit vorliegender Theorie insofern möglich, als es gelänge zu beweisen, daß keinerlei gegenseitige Beeinflussung von Gravitation und Temperatur existiert. Wie schon erwähnt, läuft dies darauf hinaus, die spezifischen Wärmen eines

[1]) Wohl führte schon Suzukis Untersuchung (l. c.) zu negativen Temperaturen, sie aber einem „außergewöhnlichen Gaszustand" zuzuordnen, war in zweifacher Hinsicht verfehlt.

Körpers in verschieden starken Schwerefeldern zu messen. Der größte Effekt, für natürliche Bedingungen, müßte durch die Messung einerseits am ruhenden und andererseits am frei fallenden Körper erzielt werden, und mit Hilfe eines künstlichen Feldes (Messung am rotierenden System) ließe sich der fragliche Effekt in gewissen Grenzen beliebig verstärken. Ob er aber überhaupt in den Bereich der Meßbarkeit gerückt werden kann, ist eine Frage, die hier nicht untersucht werden soll.

Abschließend folgt aus unseren Betrachtungen, daß tatsächlich die Auffindung eines vierten Wärmesatzes in unserem Sinne nicht mehr möglich ist. Hingegen wird das dritte Wärmetheorem gewissermaßen am oberen Ende der Temperaturskale erneut angetroffen, was einen Fortschritt bedeutet, der über die Erwartungen Nernsts hinausgeht. Denn erst die Verknüpfung beider Temperaturgrenzen erbringt den Beweis, daß das Nernstsche Theorem auf gleicher Stufe steht, wie die zwei vorangehenden Hauptsätze der Thermodynamik.

*Zürich*, 10. März 1936.

# Der Joule-Thomson-Koeffizient des Kohlenoxyds.

Von **Tzu Ching Huang, Feng Lin** und **Cheng Yi Fu** in Peiping (China).

(Eingegangen am 30. März 1936.)

Der Joule-Thomson-Effekt des Kohlendioxyds wird aus der von Scatchard veränderten Form der Beattie-Bridgemanschen Zustandsgleichung mit Druck und Temperatur als unabhängigen Veränderlichen gewonnen, indem jene in die üblichen thermodynamischen Beziehungen eingesetzt wurde. Die Rechnungsergebnisse sind in Form einer Tabelle zusammengestellt und mit den genauen Daten von Burnett für den Joule-Thomson-Effekt des Kohlendioxyds verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend für Temperaturen oberhalb 270° abs. und Drucke unterhalb 20 Atm.

Zur Berechnung des Joule-Thomson-Koeffizienten eines realen Gases muß man eine genaue Zustandsgleichung desselben besitzen. Die Gleichung von Beattie-Bridgeman[1]), von der sich gezeigt hat, daß sie die Kompressibilität innerhalb weiter Temperatur- und Druckgrenzen richtig wiedergibt, lautet folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}, \\ \beta &= RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}, \\ \gamma &= -RTB_0 b + A_0 a - \frac{RB_0 c}{T^2}, \\ \delta &= \frac{RB_0 bc}{T^2}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo $A_0$, $a$, $B_0$, $b$ und $c$ Konstante sind, die von der Natur des in Frage stehenden Gases abhängen. Da bei den Messungen der Eigenschaften irgendeines Gases die Angaben für gewöhnlich *mit $p$ und $T$ als unabhängigen Veränderlichen* gemacht werden, wandelte Beattie[2]) die Gleichung (1) in die folgende Form um, indem er $V$ mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ersetzte:

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \frac{\gamma p}{(RT)^2} + \frac{\delta p^2}{(RT)^3}. \tag{2}$$

---

[1]) J. A. Beattie u. O. C. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **63**, 229, 1928. — [2]) J. A. Beattie, Proc. Nat. Acad. **16**, 14, 1930.

Scatchard[1]) führte unter Verwendung der Methode der „wiederholten Substitution" Gleichung (1) in die folgende über:

$$\frac{V}{n} = \frac{RT}{p} + \frac{\beta}{RT} + \left[\frac{\gamma}{(RT)^2} - \frac{\beta^2}{(RT)^3}\right]p + \left[\frac{\delta}{(RT)^3} - \frac{3\beta\gamma}{(RT)^4} + \frac{2\beta^3}{(RT)^5}\right]p^2. \quad (3)$$

Obgleich die Gleichungen (2) und (3) nur Näherungsausdrucke für Gleichung (1) darstellen, haben sie doch vor dieser Gleichung den Vorzug, daß sie $p$ und $T$ als unabhängige Veränderliche enthalten, und daher direkt mit den Versuchsergebnissen verglichen werden können. In vielen Fällen konnte Scatchard (l. c.) zeigen, daß Gleichung (3) die Gleichung (1) genauer wiedergibt als Gleichung (2).

In der vorliegenden Arbeit werden wir den Joule-Thomson-Koeffizient des Kohlendioxyds mit Hilfe der Gleichung (3) berechnen, da Kohlendioxyd eines der Gase ist, für welche nach Scatchard (l. c.) die Gleichung (3) eine bessere Näherung liefert als Gleichung (2). Vernachlässigen wir das Glied mit $p^2$ und setzen in die folgenden thermodynamischen Gleichungen[2]) ein:

$$\mu C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V,$$

$$C_p = C_p^* - \int_0^p T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp,$$

so erhalten wir

$$\mu C_p = \left[-B_0 + \frac{2A_0}{RT} + \frac{4c}{T^3}\right] + \left[\frac{2B_0(B_0+b)}{RT} - \frac{3A_0(2B_0+a)}{(RT)^2} + \frac{4A_0^2}{(RT)^3} - \frac{5B_0c}{RT^4} + \frac{12A_0c}{R^2T^5} + \frac{8c^2}{RT^7}\right]p, \quad (4)$$

$$C_p = C_p^* + \left[\frac{2A_0}{RT^2} + \frac{12c}{T^4}\right]p + \left[\frac{B_0(B_0+b)}{RT^2} - \frac{3A_0(2B_0+a)}{R^2T^3} + \frac{6A_0^2}{R^3T^4} - \frac{10B_0c}{RT^5} + \frac{30A_0c}{R^2T^6} + \frac{28c^2}{RT^8}\right]p^2, \quad (5)$$

wo $\mu$ der Joule-Thomson-Koeffizient ist; $C_p^*$ ist der Betrag von $C_p$ bei unendlich niedrigem Druck und hängt nur von der Temperatur ab[3]). Die Gleichungen (4) und (5) sind von Su und Huang[4]) zur Berechnung von $\mu$

[1]) G. Scatchard, Proc. Nat. Acad. **16**, 811, 1930. — [2]) Vgl. J. A. Beattie, Phys. Rev. **35**, 643, 1930. — [3]) J. A. Beattie, Phys. Rev. **36**, 143, 1930. — [4]) K.-Ch. Su u. Tz.-Ch. Huang, Journ. Chinese Chem. Soc. **1**, 1, 1933; Phys. Ber. **14**, 1189, 1933.

Tabelle 1.

| Temperatur in ° abs. | | Druck in Atm. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 1 | 10 | 20 |
| 400 | $C_p$ | 9,2192 | 9,2453 | 9,4915 | 9,7892 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,6344 | 0,6338 | 0,6286 | 0,6215 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,6475 | 0,6440 | 0,6210 | 0,5950 |
| | % Abweichung | 2,02 | 1,58 | — 1,22 | — 4,45 |
| 390 | $C_p$ | 9,1870 | 9,2149 | 9,4792 | 9,8015 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,6657 | 0,6653 | 0,6605 | 0,6537 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,6755 | 0,6725 | 0,6485 | 0,6200 |
| | % Abweichung | 1,45 | 1,07 | — 1,85 | — 5,44 |
| 380 | $C_p$ | 9,1538 | 9,1837 | 9,4683 | 9,8184 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,6995 | 0,6992 | 0,6951 | 0,6885 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,7080 | 0,7045 | 0,6780 | 0,6475 |
| | % Abweichung | 1,20 | 0,75 | — 2,52 | — 6,33 |
| 370 | $C_p$ | 9,1209 | 9,1529 | 9,4602 | 9,8419 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,7357 | 0,7355 | 0,7323 | 0,7260 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,7415 | 0,7335 | 0,7100 | 0,6775 |
| | % Abweichung | 0,78 | — 0,27 | — 3,28 | — 7,16 |
| 360 | $C_p$ | 9,0871 | 9,1216 | 9,4545 | 9,8723 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,7748 | 0,7747 | 0,7725 | 0,7665 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,7790 | 0,7750 | 0,7455 | 0,7110 |
| | % Abweichung | 0,54 | 0,04 | — 3,62 | — 7,81 |
| 350 | $C_p$ | 9,0532 | 9,0904 | 9,4523 | 9,9116 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,8169 | 0,8171 | 0,8161 | 0,8105 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,8195 | 0,8150 | 0,7850 | 0,7500 |
| | % Abweichung | 0,32 | — 0,26 | — 3,78 | — 8,07 |
| 340 | $C_p$ | 9,0184 | 9,0587 | 9,4536 | 9,9608 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,8626 | 0,8630 | 0,8636 | 0,8582 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,8640 | 0,8595 | 0,8290 | 0,7950 |
| | % Abweichung | 0,16 | — 0,41 | — 4,17 | — 7,95 |
| 330 | $C_p$ | 8,9833 | 9,0270 | 9,4596 | 10,0226 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,9125 | 0,9132 | 0,9156 | 0,9104 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,9140 | 0,9095 | 0,8795 | 0,8450 |
| | % Abweichung | 0,16 | — 0,41 | — 4,11 | — 7,74 |
| 325 | $C_p$ | 8,9655 | 9,0112 | 9,4647 | 10,0590 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,9387 | 0,9396 | 0,9430 | 0,9380 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,9425 | 0,9375 | 0,9075 | 0,8745 |
| | % Abweichung | 0,40 | — 0,22 | — 3,91 | — 7,25 |
| 320 | $C_p$ | 8,9478 | 8,9954 | 9,4714 | 10,0997 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,9664 | 0,9675 | 0,9720 | 0,9669 |
| | $\mu$ (beob.) | 0,9710 | 0,9665 | 0,9380 | 0,9050 |
| | % Abweichung | 0,47 | — 0,10 | — 3,61 | — 6,88 |
| 315 | $C_p$ | 8,9296 | 8,9795 | 9,4797 | 10,1448 |
| | $\mu$ (ber.) | 0,9953 | 0,9966 | 1,0023 | 0,9971 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,0020 | 0,9985 | 0,9705 | 0,9395 |
| | % Abweichung | 0,67 | 0,19 | — 3,28 | — 6,13 |

| Temperatur in ° abs. | | Druck in Atm. | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 1 | 10 | 20 |
| 310 | $C_p$ | 8,9111 | 8,9632 | 9,4895 | 10,1948 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,0256 | 1,0272 | 1,0342 | 1,0288 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,0360 | 1,0320 | 1,0055 | 0,9765 |
| | % Abweichung | 1,00 | 0,47 | — 2,85 | — 5,36 |
| 305 | $C_p$ | 8,8924 | 8,9470 | 9,5015 | 10,2505 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,0574 | 1,0593 | 1,0676 | 1,0619 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,0710 | 1,0675 | 1,0445 | 1,0155 |
| | % Abweichung | 1,27 | 0,77 | — 1,25 | — 4,57 |
| 300 | $C_p$ | 8,8738 | 8,9311 | 9,5161 | 10,3128 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,0908 | 1,0929 | 1,1027 | 1,0965 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,1070 | 1,1040 | 1,0840 | 1,0600 |
| | % Abweichung | 1,46 | 1,01 | — 1,73 | — 3,44 |
| 295 | $C_p$ | 8,8546 | 8,9148 | 9,5328 | 10,3819 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,1258 | 1,1282 | 1,1397 | 1,1327 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,1480 | 1,1455 | 1,1270 | 1,1090 |
| | % Abweichung | 1,94 | 1,51 | — 1,12 | — 2,14 |
| 290 | $C_p$ | 8,7576 | 8,8207 | 9,4746 | 10,3810 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,1729 | 1,1757 | 1,1882 | 1,1794 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,1920 | 1,1900 | 1,1750 | 1,1635 |
| | % Abweichung | 1,63 | 1,20 | — 1 12 | — 1,37 |
| 285 | $C_p$ | 8,7215 | 8,7880 | 9,4810 | 10,4505 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,2143 | 1,2175 | 1,2316 | 1,2205 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,2395 | 1,2385 | 1,2280 | 1,2245 |
| | % Abweichung | 2,03 | 1,70 | — 0,29 | 0,33 |
| 280 | $C_p$ | 8,6851 | 8,7552 | 9,4907 | 10,5297 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,2581 | 1,2617 | 1,2774 | 1,2649 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,2900 | 1,2900 | 1,2845 | 1,2915 |
| | % Abweichung | 2,47 | 2,19 | 0,55 | 2,06 |
| 275 | $C_p$ | 8,6484 | 8,7223 | 9,5043 | 10,6202 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,3043 | 1,3084 | 1,3257 | 1,3107 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,3455 | 1,3455 | 1,3470 | 1,3645 |
| | % Abweichung | 3,06 | 2,76 | 1,58 | 3,95 |
| 270 | $C_p$ | 8,6113 | 8,6893 | 9,5223 | 10,7234 |
| | $\mu$ (ber.) | 1,3532 | 1,3579 | 1,3768 | 1,3584 |
| | $\mu$ (beob.) | 1,4050 | 1,4060 | 1,4155 | 1,4455 |
| | % Abweichung | 3,69 | 3,42 | 2,73 | 6,03 |

und $C_p$ für Ammoniak benutzt worden und haben befriedigende Ergebnisse geliefert.

Beattie und Bridgeman [1]) haben die Konstanten für Kohlendioxyd folgendermaßen angegeben: $R = 0{,}08206$, $A_0 = 5{,}0065$, $a = 0{,}07132$, $B_0 = 0{,}10476$, $b = 0{,}07235$, $c = 66 \cdot 10^4$. Die Einheiten sind: Druck in Atmosphären, Volumen in Litern, Dichte in Molen pro Liter und Tem-

[1]) J. A. Beattie u. O. C. Bridgeman, l. c.

peratur in abs. Graden ($t^0$ C + 273,13). Um $C_p^*$ zu finden, werden wir die empirischen Formeln von Holborn und Henning für $C_p$ bei einer Atmosphäre[1]) benutzen, nämlich

$$C_p = 0{,}2010 + 0{,}0000742\, t - 0{,}18 \cdot 10^{-7}\, t^2 \text{ g-cal/g}, \tag{6}$$

die zwischen $t = 0^0$ und $t = 1400^0$ C gilt, und

$$C_p = 8{,}71 + 66 \cdot 10^{-4}\, t - 22 \cdot 10^{-7}\, t^2 \text{ g-cal/Mol}, \tag{7}$$

die zwischen $t = -75^0$ und $20^0$ C gilt. Setzen wir die Formeln (6) oder (7) in Gleichung (5) ein und setzen $p = 1$, so erhalten wir $C_p^*$ als Temperaturfunktion. Nachdem so der Wert für $C_p^*$ für alle Temperaturen bekannt ist, läßt sich der Wert von $C_p$ bei derselben Temperatur und jedem Druck nach Formel (5) berechnen (da $C_p^*$ allein von der Temperatur abhängig ist). Oberhalb $290^0$ abs. wird Formel (6), bei $290^0$ abs. und tiefer wird Formel (7) zur Berechnung von $C_p^*$ benutzt. Die Werte für $\mu$ liefert Gleichung (4), nachdem $C_p$ bekannt ist.

Die Rechnungsergebnisse sind in der beifolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Einheiten sind: $C_p$ in $15^0$ cal/Grad und Mol; $\mu$ in Graden/Atmosphären. Die berechneten $\mu$-Werte sind mit den genauen Versuchsdaten von Burnett[2]) verglichen (mit „$\mu$ beob." bezeichnet). Die prozentuale Abweichung ist aus der Differenz (beobachtet — berechnet) und dem beobachteten Wert berechnet. Oberhalb des doppelten Trennungsstriches in der Tabelle wurde zur Berechnung von $C_p^*$ die Formel (6) benutzt, unterhalb die Formel (7). Die zur Berechnung benutzten Umrechnungsfaktoren sind: Eine Literatmosphäre = 101,328 Joule (beob.) und eine g-cal ($15^0$ C) = 4,185 Joule[3]).

Die mittlere Abweichung beträgt oberhalb der Doppellinie in der Tabelle 2,47 % und unterhalb 2,21 %. Die gesamte mittlere Abweichung von $400^0$ abs. bis $270^0$ abs. ist 2,34 %. (Bei der Berechnung der mittleren Abweichung wurden nur die Absolutwerte der Prozentzahlen genommen, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen.) Angesichts der Tatsache, daß das Kohlendioxyd ein sehr stark vom idealen Zustand abweichendes Gas ist, ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten befriedigend, solange die Temperatur oberhalb $270^0$ abs. und der Druck unter 20 Atmosphären bleiben.

National Tsing Hua University, März 1936.

---

[1]) L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. **23**, 809, 1907. — [2]) E. S. Burnett, Phys. Rev. **22**, 590, 1923. — [3]) International Critical Tables **1**, 24, 1926.

# Zur Theorie der metallischen Bindung. II.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1936.)

Im Anschluß an den ersten Teil dieser Arbeit und zwei frühere Arbeiten wird ein vom Verfasser vorgeschlagenes statistisches Metallmodell weiter ausgearbeitet, indem für die Ionen die mit dem Elektronenaustausch korrigierte, Thomas-Fermi-Diracsche statistische Verteilungsfunktion zugrunde gelegt wird. Dadurch erhält man eine brauchbare Abschätzung der Energie, welche der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen Rechnung trägt. Während das Ziel der früheren Arbeiten eine möglichst genaue Berechnung der Gitterenergie und der Gitterkonstante war, wird in der vorliegenden Arbeit eine möglichst genaue Berechnung der Sublimationswärme angestrebt. Die hergeleiteten Formeln werden zur Berechnung der wichtigsten Konstanten des metallischen Kaliums, Rubidiums und Caesiums angewendet. Die Berechnungen können sehr einfach ohne numerische Integrationen durchgeführt werden. Die Resultate sind in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Zum Schluß wird am Beispiele des Kaliums gezeigt, daß man die Resultate durch einige plausible Annahmen noch einigermaßen verbessern kann. In unseren Berechnungen werden auch hier keine empirische oder halbempirische Parameter benutzt.

*§ 1. Einleitung.* Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an den ersten Teil dieser Arbeit[1]) und an zwei frühere Arbeiten[2]) an, so daß wir bezüglich der Bezeichnung der verschiedenen Größen und der Herleitung einiger Formeln auf diese verweisen. Die Grundannahmen unserer Methode, auf welchen die vorliegende Arbeit basiert, bleiben dieselben wie in den früheren Arbeiten, wobei wir hauptsächlich auf den ersten Teil der vorliegenden Arbeit verweisen (l. c. III). In II und III wurde öfters darauf hingewiesen, daß die Diskrepanz zwischen der experimentell bestimmten Sublimationswärme des metallischen Kaliums und der auf Grund des vom Verfasser ausgearbeiteten statistischen Metallmodells berechneten Sublimationswärme hauptsächlich der Vernachlässigung von $W_A$, also der Vernachlässigung jenes Energietermes zuzuschreiben ist, welcher der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen Rechnung trägt. Wir versuchten in I $W_A$ mit Hilfe statistischer Betrachtungen aus der Formel

$$W_A = -\varkappa_A \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{4/3} - [(\Delta\varphi)^{4/3} + (\Delta\Phi)^{4/3}]\} \qquad (1)$$

zu berechnen, aus welcher sich jedoch, wie in II und III auseinandergesetzt wurde, der Betrag von $W_A$ zu groß ergab. Die Ursache dieses Umstandes liegt einerseits darin, daß die statistische Betrachtungsweise der relativ

[1]) P. Gombás, ZS. f. Phys. **99**, 729, 1936. Im folgenden als III zitiert. — [2]) P. Gombás, ebenda **94**, 473, 1935 im folgenden als I zitiert und **95**, 687, 1935, im folgenden als II zitiert.

starken Bindung der Rumpfelektronen und der relativ kleinen Ausdehnung des Atomrumpfes nicht genügend Rechnung tragen kann, andererseits aber hauptsächlich darin, daß wir in I für $\Delta\varphi/4\pi\varepsilon$, also für die Elektronendichte der Ionen, die bis ins Unendliche auslaufende statistische Verteilungsfunktion von Lenz und Jensen benutzten, welche eine approximative Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung[1]) ist. Dies führte wie in II gezeigt wurde, zu einem zu großen Betrag von $W_A$, da die äußeren Teile der Elektronenwolke zu $W_A$ einen zu großen Beitrag lieferten. Die Benutzung der bis ins Unendliche auslaufenden statistischen Verteilungsfunktion scheint eben wegen diesem Umstande zur Berechnung des Integrals in (1) nicht gerechtfertigt zu sein, und man hat für $\Delta\varphi/4\pi\varepsilon$ die Verteilungsfunktion des Thomas-Fermi-Dirac-Ions[2]) zu gebrauchen, in welcher die Austauschkorrektion enthalten ist[3]). Wie bekannt, reicht die Elektronendichte im Th.-F.-D.-Modell nicht bis ins Unendliche, sondern bricht bei einem endlichen Radius ab. Dadurch fallen die äußeren Teile der Elektronenwolke, welche in der Berechnungsweise in I einen zu großen Beitrag lieferten, weg, und man kann mit Hilfe der Verteilungsfunktion des Th.-F.-D.-Modells für $W_A$ bessere Resultate erwarten, wie dies auch schon in II hervorgehoben wurde. Obwohl durch die Benutzung der Th.-F.-D.-Verteilung bei der Berechnung von (1) die eben genannte Schwierigkeit beseitigt wird, bleibt natürlich die erstgenannte Schwierigkeit, welche im Wesen der statistischen Auffassung liegt, weiterhin bestehen und führt zu einem immer noch etwas zu großem Betrag von $W_A$. Man kann aber auch diese Ungenauigkeit, welche durch die statistische Auffassungsweise bedingt ist, bedeutend verringern, und zwar folgendermaßen. In den früheren Arbeiten berechneten wir die Sublimationsenergie des Metalls als die Differenz der berechneten Gitterenergie des Metalls und der empirischen Ionisierungsenergie des Atoms. Wenn man nun aber auch die Ionisierungsenergie aus dem Th.-F.-D.-Modell berechnet, so begeht man dort wegen der vorhin genannten statistischen Auffassungsweise einen ganz analogen Fehler. Wenn man also die Sublimationswärme als die Differenz der Gitterenergie und der aus dem Th.-F.-D.-Modell bestimmten Ionisierungsenergie berechnet, so werden sich die vorhin genannten Ungenauigkeiten der Gitterenergie und Ionisierungsenergie weitgehend kompensieren und man wird für die Sublimationswärme gute Resultate erwarten.

---

[1]) Im folgenden Th.-F.-Gleichung genannt. — [2]) Im folgenden Th.-F.-D.-Ion genannt. — [3]) Diesbezüglich verweisen wir auf die Arbeiten von P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930; L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **5**, 185, 1934; H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934; **93**, 232, 1935.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, unsere Methode auf die angegebene Weise zu erweitern. Um die Brauchbarkeit unserer Methode zu zeigen, berechnen wir die wichtigsten Konstanten des metallischen Kaliums, Rubidiums und Caesiums. In den früheren Arbeiten war unser Ziel, die Gitterenergie des Metalls möglichst genau zu berechnen. Im Gegensatz zu diesen werden wir in der vorliegenden Arbeit für die Gitterenergie wegen der statistischen Berechnungsweise von $W_A$ keinen genauen Wert erhalten, aber man wird hier eben wegen der vorhin erwähnten Kompensation für die Sublimationswärme bedeutend bessere Resultate erzielen als in den früheren Arbeiten. Die Gitterkonstante wird man allerdings mit einer bedeutend größeren Ungenauigkeit als in II und III erhalten, dessen Ursache darin liegt, daß für die Gitterkonstante die Lage des Minimums der Gitterenergie als Funktion der Gitterkonstante maßgebend ist. Da die Gitterenergie, wie schon erwähnt, mit einem Fehler behaftet ist, kommt dieser natürlich auch in der Lage des Minimums zur Geltung, und zwar, da sich der Betrag von $W_A$ aus Formel (1) zu groß ergibt und da $W_A$ eine Anziehung bedeutet, so wird man in der vorliegenden Arbeit für den Betrag der Gitterenergie zu große und demzufolge für die Gitterkonstante zu kleine Resultate erwarten. Zum Schluß wird gezeigt, daß man durch einige plausible Annahmen die Resultate womöglich noch verbessern kann. In unsere Berechnungen führen wir auch hier keine empirische oder halbempirische Parameter ein.

Die wesentlichen Grundannahmen unserer Methode ändern sich also nicht und bleiben dieselben wie in den früheren Arbeiten. Wir nehmen auch hier eine konstante Verteilung für die Metallelektronen an. Die Energieterme $U_C$, $U_F$, $U_A$ und $U_K$ bleiben dieselben wie in III. Die Energieterme $W_E$, $W_F$ und $W_A$, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolken der Ionen resultieren, ändern sich natürlich dem Umstande entsprechend, daß wir hier für die Elektronenverteilung der Ionen die Verteilungsfunktion des Th.-F.-D.-Modells benutzen.

*§ 2. Berechnung der Energie $W_E + W_F + W_A$ auf Grund des Thomas-Fermi-Dirac-Modells.* Die aus dem Eindringungseffekt resultierenden Energieterme sind pro Ion die folgenden:

$$W_E = -\Delta\Phi \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}\left(\psi + \varphi - \frac{\varepsilon}{r}\right), \tag{2}$$

$$W_F = \varkappa_F \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}]\}, \tag{3}$$

$$W_A = -\varkappa_A \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{4/3} - [(\Delta\varphi)^{4/3} + (\Delta\Phi)^{4/3}]\}. \tag{4}$$

$\psi$ bedeutet das Potential des Kernes, $\varphi$ das Potential der Elektronenwolke des Ions. Die Integration ist auf den ganzen Raum auszudehnen. Der Kürze halber sei

$$W_S = W_E + W_F + W_A. \tag{5}$$

Unser Ziel ist nun $W_S$, also die aus dem Eindringen resultierende Gesamtenergie zu berechnen, indem wir für $\Delta\varphi/4\pi\varepsilon$ die Elektronenverteilung des Th.-F.-D.-Modells benutzen. Die Rechnungen kann man mit Hilfe der Th.-F.-D.-Gleichung sehr einfach durchführen. Diese Gleichung ist die folgende[1]):

$$(\psi + \varphi - \mu) - \tfrac{5}{3}\varkappa_F(\Delta\varphi)^{2/3} + \tfrac{4}{3}\varkappa_A(\Delta\varphi)^{1/3} = 0, \tag{6}$$

wobei zu bemerken ist, daß $\Delta\varphi(r)$ nicht bis ins Unendliche ausläuft, sondern bei einem endlichen Radius $r_g$ abbricht, welcher nach Jensen (l. c.) folgendermaßen definiert ist:

$$\Delta\varphi(r_g) = \left(\frac{\varkappa_A}{2\varkappa_F}\right)^3 = 0{,}0267\,\frac{\varepsilon}{a_H^3}; \tag{7}$$

außerhalb der Kugel vom Radius $r_g$, also für alle $r > r_g$, ist

$$\Delta\varphi(r) = 0. \tag{8}$$

$\mu$ ist ein Lagrangescher Multiplikator, für welchen man erhält[2]):

$$\mu = \frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r_g} + \frac{15}{32\pi^2}\,\frac{\varepsilon}{a_H}, \tag{9}$$

wo $Z$ die Ordnungszahl und $N$ die Zahl der Elektronen des Atoms oder Ions bedeuten. In unserem Falle ist $Z - N = 1$.

Wenn man in den Formeln (2), (3) und (4) für $\psi + \varphi$ den Potentialverlauf und für $\Delta\varphi/4\pi\varepsilon$ die Elektronenverteilung des Th.-F.-D.-Modells benutzt, so sieht man sofort, daß man die Integration nur auf den Raumteil auszudehnen hat, in welchem $\Delta\varphi \neq 0$ ist, also auf die erwähnte Kugel vom Radius $r_g$. Bei $W_F$ und $W_A$ kann man größere Vereinfachungen durchführen. Uns interessiert die Gitterenergie hauptsächlich in der Umgebung der stabilen Gleichgewichtslage, in welcher die Gitterkonstante $\delta$ der drei Metalle K, Rb und Cs von der Größenordnung $10\,a_H$ ist, was bedeutet, daß dort $\Delta\Phi \simeq 0{,}025\,\varepsilon/a_H^3$ ist. $\Delta\Phi$ ist also in diesen Gebieten etwas kleiner als $\Delta\varphi(r_g)$. In der Nähe der Gleichgewichtslage kann man also

---

[1]) H. Jensen, l. c. Wir möchten bezüglich der Gleichung (6) bemerken, daß unsere Konstante $\varkappa_A$ (deren Definition sich in III befindet) nicht mit der von Jensen auf die gleiche Weise bezeichneten Konstante übereinstimmt. — [2]) L. Hulthén, ZS. f. Phys. **95**, 789, 1935.

die rechte Seite von (3) und (4) nach $\Delta\Phi$ in eine Reihe entwickeln, wobei wir nur die ersten zwei Glieder der Reihe behalten. Man erhält also

$$W_E = -\Delta\Phi \int_0^{r_g} \left(\psi + \varphi - \frac{\varepsilon}{r}\right) r^2 \,\mathrm{d}\, r, \tag{10}$$

$$W_F = \tfrac{5}{3}\,\varkappa_F\,\Delta\Phi \int_0^{r_g} (\Delta\varphi)^{2/3} r^2 \,\mathrm{d}\, r - \tfrac{1}{3}\,\varkappa_F\,(\Delta\Phi)^{5/3} r_g^3, \tag{11}$$

$$W_A = -\tfrac{4}{3}\,\varkappa_A\,\Delta\Phi \int_0^{r_g} (\Delta\varphi)^{1/3} r^2 \,\mathrm{d}\, r + \tfrac{1}{3}\,\varkappa_A\,(\Delta\Phi)^{4/3} r_g^3, \tag{12}$$

wo wir die Integration in (11) und (12) über $(\Delta\Phi)^{5/3}$ bzw. $(\Delta\Phi)^{4/3}$ schon ausführten. Die Ausdrücke (11) und (12) haben allerdings nur für $\Delta\Phi \leqq \Delta\varphi\,(r_g)$, also für $\delta \geqq 9{,}8\,a_\mathrm{H}$ Gültigkeit, wir werden sie jedoch auch für etwas kleinere Gitterkonstanten als $9{,}8\,a_\mathrm{H}$ anwenden, da bis $\delta = 7{,}0\,a_\mathrm{H}$ die Formeln (11) und (12) den genaueren Ausdruck (9) von III bzw. einen zu diesen ganz analogen Ausdruck[1]) für $W_A$ sehr gut approximieren und die dadurch verursachte Ungenauigkeit nur einige Prozente beträgt.

Aus (10), (11) und (12) folgt für $W_S$:

$$W_S = \Delta\Phi \int_0^{r_g} \left\{ -\left(\psi + \varphi - \frac{\varepsilon}{r}\right) + \tfrac{5}{3}\,\varkappa_F\,(\Delta\varphi)^{2/3} - \tfrac{4}{3}\,\varkappa_A\,(\Delta\varphi)^{1/3} \right\} r^2 \,\mathrm{d}\, r$$
$$- \tfrac{1}{3}\,\varkappa_F\,(\Delta\Phi)^{5/3} r_g^3 + \tfrac{1}{3}\,\varkappa_A\,(\Delta\Phi)^{4/3} r_g^3. \tag{13}$$

Den Integranden in dieser Formel kann man aus (6) durch $\left(\frac{\varepsilon}{r} - \mu\right) r^2$ ersetzen, es wird also

$$W_S = \Delta\Phi \int_0^{r_g} \left(\frac{\varepsilon}{r} - \mu\right) r^2 \,\mathrm{d}\, r - \tfrac{1}{3}\,\varkappa_F\,(\Delta\Phi)^{5/3} r_g^3 + \tfrac{1}{3}\,\varkappa_A\,(\Delta\Phi)^{4/3} r_g^3. \tag{14}$$

Wenn man die Integration ausführt und den Wert von $\mu$ aus (9) und $\Delta\Phi = 8\,\pi\varepsilon/\delta^3$ einsetzt, so folgt

$$W_S = \left(\frac{4\,\pi}{3} r_g^2 - \frac{5}{4\,\pi\,a_\mathrm{H}} r_g^3\right) \frac{\varepsilon^2}{\delta^3} - \frac{32\,\pi^{5/3}\,\varepsilon^{5/3}}{3}\,\varkappa_F\, r_g^3\, \frac{1}{\delta^5} + \frac{16\,\pi^{4/3}\,\varepsilon^{4/3}}{3}\,\varkappa_A\, r_g^3\, \frac{1}{\delta^4}. \tag{15}$$

Bei der Benutzung des Th.-F.-D.-Modells treten also bei der Berechnung von $W_S$ bedeutende Vereinfachungen auf, da man $W_S$ im Gegensatz zu den

[1]) In dem Ausdruck (9) von III und im analogen Ausdruck für $W_A$ kann man natürlich, wenn man für $\Delta\varphi/4\pi\varepsilon$ die Th.-F.-D.-Verteilung benutzt, die Integrationsgrenzen $\infty$ durch $r_g$ ersetzen.

früheren Arbeiten nicht mehr durch numerische Integrationen zu bestimmen hat, sondern aus dem einfachen analytischen Ausdruck (15) berechnen kann. Um $W_S$ für die einzelnen Metalle zu berechnen, hat man nur noch $r_g$ zu kennen. Diese Radien wurden von Jensen für Kr und Xe für verschiedene Ionisationsgrade berechnet[1]). Aus der bei Hulthén angegebenen Tabelle kann man die Radien für $Kr^+$ und $Xe^+$ entnehmen. Da die Ordnungszahl der Ionen $Rb^+$ und $Cs^+$ von der Ordnungszahl der Ionen $Kr^+$ bzw. $Xe^+$ nur um eine Einheit verschieden ist, so kann man $r_g$ für $Rb^+$ und $Cs^+$ durch Interpolation bzw. Extrapolation aus den Radien für $Kr^+$ und $Xe^+$ mit großer Genauigkeit bestimmen. Wegen der kleinen Differenz der Ordnungszahlen unterscheiden sich die Radien der Ionen $Rb^+$ und $Cs^+$ von den Radien von $Kr^+$ bzw. $Xe^+$ nur um eine Einheit in der zweiten Dezimale.

Tabelle 1.

| | $K^+$ | $Rb^+$ | $Cs^+$ |
|---|---|---|---|
| $r_g$ | $3{,}15\ a_H$ | $3{,}42\ a_H$ | $3{,}59\ a_H$ |

Wir haben noch $r_g$ für $K^+$ zu bestimmen, da wir unsere Rechnungen auch auf das metallische K ausdehnen wollen. Aus einer Arbeit von Jensen[2]) geht hervor, daß die Ladungsverteilung im Th.-F.-D.-Atom durch die Ladungsverteilung im Th.-F.-Atom binnen $r = 0$ und $r = r_g$ sehr gut approximiert wird und die Austauschkorrektion nur für leichtere Atome in den Randgebieten des Atoms merklich wird. Tatsächlich ist die Übereinstimmung der beiden Ladungsdichten in den erwähnten Gebieten derart gut, daß die mit Hilfe der Bedingung (7) aus dem Th.-F.-Ladungsverlauf berechneten Radien für das neutrale Kr- und Xe-Atom nur um weniger als 4% kleiner sind als die exakten von Jensen aus der Th.-F.-D.-Verteilung bestimmten. Man kann also erwarten, daß sich der aus dem Th.-F.-Ladungsverlauf für das neutrale Ar bestimmte Radius vom exakten nur um wenige Prozente unterscheidet. Auf diese Weise kann man also für neutrale Atome von Ar bis Xe $r_g$ als Funktion der Ordnungszahl mit genügender Genauigkeit bestimmen. Wenn man nun annimmt, daß für die einfach ionisierten Atome $r_g$ einen ähnlichen Gang mit der Ordnungszahl zeigt als für neutrale Atome, so kann man mit Hilfe der von Jensen für $Kr^+$ und $Xe^+$ bestimmten Werte von $r_g$ den Radius für $K^+$ mit genügender Genauigkeit extrapolieren. Der in Tabelle 1 angegebene Radius für $K^+$ wurde auf diese Weise festgestellt.

[1]) Diese Radien wurden von Jensen in einer bis zur Zeit nicht veröffentlichten Arbeit bestimmt. Die Resultate sind in der zitierten Arbeit von Hulthén angegeben. — [2]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934.

Somit haben wir alle Daten, die zur Berechnung von $W_S$ nötig sind, in unserem Besitz. Das Na schließen wir aus unseren Berechnungen aus, da bei $Na^+$ die Bestimmung von $r_g$ durch Extrapolation schon ziemlich ungewiß ist.

*§ 3. Berechnung der Sublimationswärme, Gitterenergie und Gitterkonstante.* Die Sublimationswärme $S$ erhält man aus folgender Beziehung:

$$S = U - I. \tag{16}$$

$U$ bedeutet die Gitterenergie des Metalls im Gleichgewichtszustand, $I$ die Ionisierungsenergie des freien Atoms, für welche wir jetzt im Gegensatz zu den früheren Arbeiten nicht den empirischen, sondern den aus dem Th.-F.-D.-Modell berechneten Wert gebrauchen.

Zunächst berechnen wir die Gitterenergie $U$ als Funktion von $\delta$. Für $U$ erhält man pro Ion aus Formel (12) in III:

$$U = U_C + U_F + U_A + U_K + W_S. \tag{17}$$

Die Energieterme $V$ und $V_P$ in der zitierten Formel aus III kann man weglassen. Wenn man nämlich die Ladungsverteilung des Th.-F.-D.-Modells zugrunde legt, so findet im größten Teil in den für uns wichtigen Gebieten ($\delta > 8{,}0\, a_H$) noch überhaupt keine oder (in der Nähe von $\delta = 8{,}0\, a_H$) eine nur ganz unbedeutende Überdeckung der Elektronenwolken der Ionen statt, woraus folgt, daß man $V$ streichen kann. $V_P$ kann man wegen des in III Gesagten vernachlässigen. Um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, stellen wir $U_K$ in dem für die Rechnungen wichtigem Gebiet (von $\delta = 7{,}0\, a_H$ bis $\delta = 10{,}0\, a_H$) durch folgende Formel dar:

$$U_K = -\frac{0{,}120\,\varepsilon^2}{\delta} - 0{,}0172\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}, \tag{18}$$

welche die genauere Funktion in III, Formel (4) bis auf 0,7% annähert. Der erste Differentialquotient nach $\delta$ von (18) approximiert ebenfalls in dem angegebenen Gebiet genügend genau den entsprechenden Differentialquotienten der in III durch Formel (4) gegebenen Funktion. Mit dem Ausdruck (18) vereinfacht sich $U$, da man mehrere Glieder zusammenziehen kann. Aus (18) ergibt sich zunächst ein von $\delta$ unabhängiges Glied, die Glieder $U_C$, $U_A$ und das erste Glied in (18) kann man zu einem Gliede zusammenfassen, welches zu $1/\delta$ proportional ist, $U_F$ gibt ein zur zweiten Potenz von $1/\delta$ proportionales Glied und $W_S$ enthält drei Glieder, welche zur dritten, vierten und fünften Potenz von $1/\delta$ proportional sind. Wenn man den Betrag des Koeffizienten des zu $1/\delta^n$ proportionalen Gliedes mit $\lambda_n$ bezeichnet, so wird

$$U = -\lambda_0 - \frac{\lambda_1}{\delta} + \frac{\lambda_2}{\delta^2} + \frac{\lambda_3}{\delta^3} + \frac{\lambda_4}{\delta^4} - \frac{\lambda_5}{\delta^5}, \tag{19}$$

wo die Koeffizienten folgende Größen sind:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_0 &= 0{,}0172\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}, & \lambda_3 &= \left(\frac{4\pi}{3}r_g^2 - \frac{5}{4\pi a_H}r_g^3\right)\varepsilon^2, \\ \lambda_1 &= \left[1{,}8196 + \frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} + 0{,}120\right]\varepsilon^2, & \lambda_4 &= \frac{16\,\pi^{4/3}\,\varepsilon^{4/3}}{3}\,\varkappa_A\, r_g^3, \\ \lambda_2 &= \frac{6\pi^2}{5}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3}\varepsilon^2\, a_H, & \lambda_5 &= \frac{32\,\pi^{5/3}\,\varepsilon^{5/3}}{3}\,\varkappa_F\, r_g^3. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Die Gitterkonstante erhält man aus der Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\delta} = \frac{\lambda_1}{\delta^2} - \frac{2\lambda_2}{\delta^3} - \frac{3\lambda_3}{\delta^4} - \frac{4\lambda_4}{\delta^5} + \frac{5\lambda_5}{\delta^6} = 0. \quad (21)$$

Statt dieser Gleichung können wir $\delta$ aus folgender Gleichung bestimmen:

$$\delta^6 \cdot \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}\delta} = \lambda_1\delta^4 - 2\lambda_2\delta^3 - 3\lambda_3\delta^2 - 4\lambda_4\delta + 5\lambda_5 = 0. \quad (22)$$

Wie man sehr leicht einsieht, hat Gleichung (22) nur eine positive Wurzel, welche wir mit $\delta_0$ bezeichnen. Aus Gleichung (22) kann man die für uns brauchbare Wurzel $\delta_0$ auf analytischem Wege folgendermaßen sehr einfach approximativ bestimmen[1]). Die zwei letzten Glieder in (19) $\frac{\lambda_4}{\delta^4}$ und $-\frac{\lambda_5}{\delta^5}$ haben für $U$ nur eine kleine Bedeutung, da ihre Summe nur $\sim 10\,\%$ der gesamten Gitterenergie ausmacht, man kann also annehmen, daß man für die Gitterkonstante eine rohe Näherung erhält, wenn man in (22) die entsprechenden zwei Glieder zunächst streicht und $\delta$ aus folgender Gleichung bestimmt:

$$\lambda_1\delta^4 - 2\lambda_2\delta^3 - 3\lambda_3\delta^2 = 0. \quad (23)$$

Da für uns die Lösung $\delta = 0$ nicht in Frage kommt, kann man mit $\delta^2$ dividieren und erhält eine Gleichung zweiten Grades, deren für uns brauchbare Lösung $\delta_s$ die folgende ist:

$$\delta_s = \frac{\lambda_2 + (\lambda_2^2 + 3\lambda_1\lambda_3)^{1/2}}{\lambda_1}. \quad (24)$$

$\delta_s$ gibt also eine rohe Näherung für die Gitterkonstante. Und zwar ist $\delta_s$ kleiner als die entsprechende Wurzel der Gleichung (22), da die Summe der vernachlässigten Glieder in (19), $\frac{\lambda_4}{\delta^4} - \frac{\lambda_5}{\delta^5}$, in dem für uns wichtigen Gebiet eine Abstoßungsenergie gibt.

---

[1]) Man könnte natürlich $\delta_0$ aus Gleichung (22) auch genau bestimmen, was aber zu bedeutend komplizierteren Rechnungen und Formeln führen würde.

Mit Hilfe von $\delta_s$ können wir die Lösung der Gleichung (22), $\delta_0$ folgendermaßen approximieren. Wir machen für $\delta_0$ den Ansatz

$$\delta_0 = \delta_s (1 + \eta), \tag{25}$$

wo $\eta$ eine gegen 1 kleine positive Zahl ist. Mit diesem Ansatz gehen wir in (22) ein, wodurch wir den Ausdruck $\delta^6 \cdot \mathrm{d}U/\mathrm{d}\delta$ als Funktion von $\eta$ erhalten. Mit der Bezeichnung

$$\begin{aligned} F(\eta) = {} & \lambda_1 \delta_s^4 (1 + \eta)^4 - 2\lambda_2 \delta_s^3 (1 + \eta)^3 \\ & - 3\lambda_3 \delta_s^2 (1 + \eta)^2 - 4\lambda_4 \delta_s (1 + \eta) + 5\lambda_5 \end{aligned} \tag{26}$$

folgt für $\eta$ die Gleichung

$$F(\eta) = F(0) + \sum_{n=1}^{4} \frac{1}{n!} F_{(0)}^{(n)} \eta^n = 0, \tag{27}$$

wo $F_{(\eta)}^{(n)}$ den $n$-ten Differentialquotienten von $F(\eta)$ nach $\eta$ bezeichnet. Aus dem im Anhang Gesagten folgt, daß die Gleichung (27) nur eine positive Wurzel hat, welche wir mit $\eta_0$ bezeichnen. Wenn man $\eta_0$ aus der Gleichung (27) exakt bestimmen würde, so würde natürlich (25) mit diesem $\eta_0$ die exakte Lösung von (22) geben. Da aber $\eta_0$ eine zu 1 kleine Zahl ist, vernachlässigen wir in (27) die höheren Glieder in $\eta$ ($n = 3, 4$) und bestimmen $\eta$ aus folgender Gleichung:

$$G(\eta) = F(0) + F_{(0)}^{(1)} \eta + \tfrac{1}{2} F_{(0)}^{(2)} \eta^2 = 0, \tag{28}$$

aus welcher man für $\eta$ folgenden Wert erhält:

$$\eta_s = \frac{-F_{(0)}^{(1)} + \left\{ \left[ F_{(0)}^{(1)} \right]^2 - 2F(0) \cdot F_{(0)}^{(2)} \right\}^{1/2}}{F_{(0)}^{(2)}}. \tag{29}$$

Man kann den Fehler, welcher durch die Vernachlässigung der höheren Glieder von $\eta$ entsteht, leicht berechnen[1]). Die Berechnung führen wir im Anhang durch und geben hier nur das Resultat an. Man erhält

$$\eta_s - \eta_0 < \frac{F(\eta_s)}{F_{(0)}^{(1)}}. \tag{30}$$

Wir geben noch $F(0)$ und $F_{(0)}^{(n)}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) an, welche man mit Hilfe der Gleichung (23) auf folgende einfache Form bringen kann:

$$\left.\begin{aligned} F(0) &= -(4\lambda_4 \delta_s - 5\lambda_5), & F_{(0)}^{(2)} &= 6\delta_s^2 (\lambda_1 \delta_s^2 + 2\lambda_3), \\ F_{(0)}^{(1)} &= 2\delta_s (\lambda_1 \delta_s^3 - \lambda_2 \delta_s^2 - 2\lambda_4), & F_{(0)}^{(3)} &= 12\delta_s^3 (2\lambda_1 \delta_s - \lambda_2), \\ & & F_{(0)}^{(4)} &= 24\lambda_1 \delta_s^4. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

---

[1]) Daß $\eta_s$ die exakte Wurzel $\eta_0$ approximiert, folgt aus dem im Anhang Gesagten.

Aus Formel (30) berechnet man mit Hilfe der Ausdrücke (31) sehr einfach, daß $\eta_s - \eta_0$ für die Metalle K, Rb und Cs durchschnittlich von der Größenordnung $\frac{1}{40}$ ist. Es ergibt sich also, daß der Wert

$$\delta_0 = \delta_s (1 + \eta_s) \tag{32}$$

die exakte und für uns brauchbare Wurzel der Gleichung (22) sehr gut approximiert und der relative Fehler rund $\frac{1}{40}$ beträgt. Da eine größere Genauigkeit überflüssig ist, kann man $\delta_0$ auf die angegebene Weise berechnen[1]). Die Werte von $\delta_s$, $\eta_s$, $\delta_0$ und die Gitterenergie $U$ beim theoretisch ermittelten Gleichgewichtsabstand (32) sind in Tabelle 2 angegeben. In unseren Formeln haben wir für die Längeneinheit $a_H$ und für die Energieeinheit $\varepsilon^2/a_H$ benutzt, die in Tabelle 2 stehenden Größen sind in Å-Einheiten bzw. kalorische Einheiten umgerechnet.

Nachdem wir $U$ und aus dieser $\delta_0$ bestimmt haben, müssen wir noch, um $S$ aus Gleichung (16) berechnen zu können, $I$, also die aus dem Th.-F.-D.-Modell berechnete Ionisierungsenergie der Atome K, Rb und Cs kennen. $I$ wurde für Kr und Xe von Hulthén (l.c.) berechnet. Da sich die Hulthénschen Werte der Ionisierungsarbeit von Kr bis Xe nur sehr wenig ändern, so kann man die Ionisierungsenergie für Kr und Xe auch für Rb und Cs benutzen[2]). Die Ionisierungsenergie des K haben wir aus den Hulthénschen Werten für Kr und Xe linear extrapoliert. Die Werte von $I$ umgerechnet in kalorische Einheiten und die mit Hilfe dieser aus (16) berechneten Sublimationswärmen sind ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. In den letzten drei Spalten stehen die experimentell bestimmten Gitterkonstanten Gitterenergien und Sublimationswärmen. Bezüglich der Arbeiten, denen die experimentellen Konstanten für K entnommen sind, verweisen wir auf I. Die Gitterkonstanten des metallischen Rb und Cs sind dem zweiten Ergänzungsband des Tabellenwerkes von Landolt und Börnstein entnommen[3]). Die bei Landolt und Börnstein angegebenen Gitterkonstanten beziehen sich

---

[1]) Man könnte das Verfahren beliebig oft wiederholen und dadurch die Wurzel der Gleichung (22) mit einer bedeutend größeren Genauigkeit approximieren. — [2]) Es scheint auf den ersten Blick unzulässig, daß wir die Ionisierungsenergien der Atome Kr und Xe auch für die Atome Rb bzw. Cs benutzen. Man beachte aber, daß es sich hier um Ionisierungsenergien handelt, welche statistisch berechnet wurden, in welchen also der Schalenaufbau der Atome eben wegen der statistischen Berechnungsweise nicht berücksichtigt wurde. Die statistisch berechneten Ionisierungsenergien geben also einen Mittelwert der empirischen Ionisierungsenergien der verschiedenen Atome. Tatsächlich approximieren aber die statischen Werte die empirischen Ionisierungsenergien der Alkalien ziemlich gut. Näheres hierüber findet man bei Hulthén, l.c. — [3]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

auf die Temperatur der flüssigen Luft. Wir haben diese, ganz analog wie in I die Gitterkonstante des Kaliums, auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechnet, auf welchen sich unsere Rechnungen beziehen.

Tabelle 2.

| | Theorie | | | | | | Experiment | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\delta_s$ | $\eta_s$ | $\delta_0$ | $U$ | $I$ | $S$ | $\delta_{0\,\mathrm{exp}}$ | $U_{\mathrm{exp}}$ | $S_{\mathrm{exp}}$ |
| K | 3,90 | 0,119 | 4,36 | 141 | 120 | 21 | 5,15 | 126,2 | 26,5 |
| Rb | 4,09 | 0,154 | 4,72 | 133 | 115 | 18 | 5,58 | 121,0 | 25,0 |
| Cs | 4,20 | 0,176 | 4,94 | 129 | 111 | 18 | 6,00 | 113,5 | 24,0 |

$\delta_s$, $\delta_0$ und $\delta_{0\,\mathrm{exp}}$ sind in Å-Einheiten angegeben, $U$, $I$, $S$, $U_{\mathrm{exp}}$ und $S_{\mathrm{exp}}$ sind in Kilogrammkalorien angegeben und beziehen sich auf 1 Mol. $\eta_s$ ist eine dimensionslose Zahl.

Der Gang der theoretisch bestimmten Größen mit der Ordnungszahl ist durchaus befriedigend. Die Größe der einzelnen Konstanten bzw. der Unterschied zwischen diesen und den experimentell bestimmten, entspricht auch gänzlich unserer Erwartung. Wie man aus der Tabelle 2 sieht, ist die berechnete Gitterenergie um durchschnittlich 12% größer und dementsprechend die berechnete Gitterkonstante um durchschnittlich 16% kleiner als die entsprechenden experimentell bestimmten Größen. Die Ursache dieses Umstandes, welchen wir schon in der Einleitung auseinandergesetzt haben, ist darin zu suchen, daß sich der Betrag von $W_A$ aus der statistischen Berechnungsweise zu groß ergibt und da $W_A$ eine Anziehung bedeutet, ist es verständlich, daß man für $U$ zu große und für $\delta_0$ zu kleine Resultate erhält. Die Resultate für die Sublimationswärme sind sehr befriedigend und approximieren in Anbetracht der sehr einfachen Grundannahmen unserer Methode die experimentell bestimmten ziemlich gut. Wir möchten besonders darauf aufmerksam machen, daß wir in II und III mit Vernachlässigung der Energie $W_A$ bei Kalium für $S$ Werte von rund 12 kcal/Mol erhielten, während sich hier ein um rund 9 kcal/Mol besseres Resultat ergibt. Man darf aber nicht außer acht lassen, daß wir in II und III für die Gitterenergie und Gitterkonstante ein besseres Resultat erhielten als hier. Mit dem in der Einleitung Gesagten kommt man also zu dem Schluß, daß durch die in II und III gegebene Berechnungsweise die Gitterenergie und somit die Gitterkonstante, mit der hier gegebenen dagegen die Sublimationswärme besser approximiert wird. Man könnte aber erwarten, daß beide Berechnungsweisen, sowohl für die Gitterenergie, Gitterkonstante und Sublimationswärme gleichzeitig gute Resultate geben, sobald man die

Verteilung des Metallelektronengases im Innern der Ionen durch keine Konstante approximiert, sondern diese dort genauer bestimmt, was in einer anderen Arbeit durchgeführt werden soll.

Von der Berechnung der Kompressibilität sehen wir hier ab, da die Gitterkonstanten um rund 16% zu klein sind und dieser Fehler sich bei der Bestimmung der Kompressibilität vervielfacht, so daß sich die Resultate zum Vergleich mit den experimentell bestimmten nicht eignen würden.

Wir möchten hervorheben, daß man mit Formel (15) für $W_S$ Resultate erhält, deren Betrag bedeutend größer ist als der Betrag jener Werte, welche wir in I mit Hilfe der bis ins Unendliche reichenden statistischen Verteilungsfunktion berechneten. So erhält man z. B. bei K für $\delta = 10{,}0\, a_H$ aus Formel (15) $W_S = +0{,}0416\, \varepsilon^2/a_H$, während sich in I für dasselbe $\delta$ $W_S = +0{,}0013\, \varepsilon^2/a_H$ ergab. Wie in II gezeigt wurde, führt der in I erhaltene zu tiefe Wert von $W_S$ mit dem nach der Appell-Madelungschen Methode berechneten Energieterm $U_C$ und bei Hinzunahme von $U_K$ zu viel zu großen Gitterenergien. Der aus Formel (15) der vorliegenden Arbeit folgende Wert von $W_S$ gibt also ein wesentlich besseres Resultat als der Wert in I, was dem Umstand zuzuschreiben ist, daß bei dem Th.-F.-D.-Modell die Elektronenladung nicht bis ins Unendliche ausläuft, und dadurch die äußeren Gebiete, welche zu $W_A$ einen zu großen Beitrag liefern, wegfallen.

*§ 4. Eine mögliche Erweiterung und Verbesserung der gefundenen Resultate.* Wir möchten noch darauf hinweisen, daß man die oben gefundenen Resultate durch einige plausible Annahmen teilweise noch verbessern kann. Mit dem Th.-F.-D.-Modell überdecken sich die Elektronenwolken zweier Ionen nur in Abständen, welche kleiner sind als $2\, r_g$, so daß bei diesem Modell bis zu Entfernungen, welche größer als $2\, r_g$ sind, zwischen den Ionen außer den Coulombschen Abstoßungskräften keine anderen Abstoßungskräfte wirken. Dies entspricht nicht ganz den wahren Verhältnissen, denn es ist bekannt, daß sich die Nicht-Coulombschen Abstoßungskräfte auch in Entfernungen, welche größer sind als $2\, r_g$, wenn auch nur sehr wenig, aber immerhin bemerkbar machen. Diesem Tatbestand kann das Th.-F.-D.-Modell nicht Rechnung tragen. Diese Nicht-Coulombsche Abstoßungsenergie, welche wir in den vorigen Arbeiten mit $V$ bezeichneten, könnte man aber auch hier in Betracht ziehen und dies folgendermaßen rechtfertigen. Man legt den Betrachtungen wieder die bis ins Unendliche auslaufende statistische Verteilungsfunktion von Lenz und Jensen zugrunde, berechnet aber die Energie $W_S$ auf die hier gegebene Weise. Man kann dies durch die Annahme rechtfertigen, daß für $W_S$ nur der Teil der Elektronenladung der

Elektronenwolke wesentlich ist, welcher binnen der Kugel vom Radius $r_g$ liegt, der äußere Teil der Elektronenladung aber für $W_S$ nicht in Frage kommt. Solange man nur $W_E$ und $W_F$ in Betracht zieht, ist es nicht wesentlich, ob man die äußeren Teile der Elektronenwolke des Ions mitrechnet oder nicht. Bei der Berechnung von $W_A$ ist es aber sehr wichtig, daß man die äußeren Teile der Elektronenwolke nicht in Betracht zieht, da diese zu $W_A$ viel zu große Beiträge liefern, denen keine physikalische Realität zukommt. Diese Schwierigkeit wird im Th.-F.-D.-Modell, wie schon öfters erwähnt, beseitigt. Deswegen scheint es uns gerechtfertigt, daß wir im Falle der bis ins Unendliche reichenden Lenz-Jensenschen Elektronenverteilung bei der Berechnung von $W_S$, die außerhalb der Kugel vom Radius $r_g$ liegenden Gebiete nicht in Betracht ziehen und $W_S$ aus Formel (15) berechnen.

Wenn man für die Elektronenverteilung der Ionen die bis ins Unendliche auslaufende statistische Verteilungsfunktion von Lenz und Jensen gebraucht, so erhält man auch für Ionenabstände, welche größer als $2\,r_g$ sind, eine Nicht-Coulombsche Abstoßungsenergie. Man hat also jetzt für die Gitterenergie pro Ion

$$U = U_C + U_F + U_A + U_K + W_S + V, \tag{33}$$

wo $W_S$ aus Formel (15) der vorliegenden Arbeit und $V$ nach der in I angegebenen Formel zu berechnen ist[1]). Die van der Waalssche Energie ist im Verhältnis zu $V$ klein und kann vernachlässigt werden. Wir wollen nun (33) auf das K anwenden, da es von Interesse sein dürfte, im Falle des K, für welches wir auch in den früheren Arbeiten Berechnungen durchführten, zu sehen, wie die verschiedenen Betrachtungsweisen die Resultate modifizieren. Da man $V$ mit Hilfe der in I gegebenen Formeln leicht berechnen kann und da die Werte von $V$ für fünf verschiedene Werte von $\delta$ in Tabelle 2 von I angegeben sind, geben wir hier nur die Resultate an, welche man aus (33) für K erhält. Diese sind folgende:

$$\left.\begin{aligned} &\delta_0 = 5{,}0\ \text{Å}, \quad U = 134\ \text{kcal/Mol}, \quad S_1 = U - I_{\text{ber}} = 14\ \text{kcal/Mol}, \\ &\qquad S_2 = U - I_{\text{exp}} = 34\ \text{kcal/Mol}, \quad k = 1{,}8 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^2/\text{dyn}, \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

wo $I_{\text{ber}}$ die aus dem Th.-F.-D.-Modell berechnete, $I_{\text{exp}}$ die experimentell bestimmte Ionisierungsenergie bedeutet. Hier haben wir die Sublimations-

[1]) In den Arbeiten II und III haben wir $V$ vernachlässigt, da dort das Minimum von $U$ in dem Bereich $\delta > 10\,a_{\text{H}}$ liegt und in diesem Bereich $V$ sehr klein ist, wodurch die Vernachlässigung gerechtfertigt ist. In der vorliegenden Arbeit (und in I) haben wir auch $V$ berücksichtigt, da das Minimum von $U$ bei bedeutend kleinerem $\delta$ (im Falle des K in der Nähe von $\delta = 8\,a_{\text{H}}$) liegt, wo $V$ von bedeutender Größe ist. Man beachte diesbezüglich, daß $V$ mit wachsendem $\delta$ exponentiell abfällt.

wärme auf zweierlei Weisen berechnet, da, dadurch daß wir der Berechnung teilweise die Lenz-Jensensche Verteilung zugrunde legten, unsere Berechnungen nicht mehr gänzlich auf dem Th.-F.-D.-Modell basieren. $S_1$ hat sich zufolge der Energie $V$ um 7 kcal/Mol verkleinert, während $S_2$ etwas zu groß ist dem Umstande entsprechend, daß der Betrag von $W_A$ wegen der statistischen Berechnungsweise noch immer etwas zu groß ist und dieser Fehler bei $S_2$ nicht kompensiert wird, da dieser Wert mit der experimentell bestimmten Ionisierungsarbeit berechnet wurde. Immerhin approximieren sowohl $S_1$ als $S_2$ den experimentell bestimmten Wert ziemlich gut. Ein wesentlich besseres Resultat erhält man für die Gitterkonstante, welche hier vom experimentellen Wert nur um 3% verschieden ist. Da die berechnete Gitterkonstante jetzt die gemessene gut approximiert, haben wir hier auch die Kompressibilität $k$ mit dem obigen Ausdruck (33) nach Formel (16) aus III berechnet. Die auf empirischem Wege bestimmte Kompressibilität beträgt $2{,}0 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{cm^2/dyn}$, mit welcher unser Wert recht gut übereinstimmt.

*Anhang.*

Wir geben hier eine kurze anschauliche Herleitung der Beziehung (30), welche eine Abschätzung des Fehlers gibt, welchen man begeht, wenn man $\eta$ statt aus der Gleichung vierten Grades

$$F(\eta) = F(0) + \sum_{n=1}^{4} \frac{1}{n!} F_{(0)}^{(n)} \eta^n = 0 \tag{35}$$

aus folgender einfachen Gleichung

$$G(\eta) = F(0) + F_{(0)}^{(1)} \eta + \tfrac{1}{2} F_{(0)}^{(2)} \eta^2 = 0 \tag{36}$$

bestimmt.

Für alle drei Metalle gilt zunächst, wie man sich mit Hilfe der Formeln (31) und der Werte für $\delta_s$ aus Tabelle 2 leicht überzeugt, daß

$$\left.\begin{array}{l} F(0) < 0 \\ F_{(0)}^{(n)} > 0 \\ (n = 1, 2, 3, 4) \end{array}\right\} \quad \text{und} \tag{37}$$

ist. Wenn man die Funktionen $F(\eta)$ und $G(\eta)$ in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem veranschaulicht, in welchem man $\eta$ als Abszisse, die Funktionen $F(\eta)$ und $G(\eta)$ als Ordinaten aufträgt, so folgt aus (37), daß für $\eta > 0$ die Funktion $F(\eta)$ steiler ansteigt als die Parabel $G(\eta)$. Außerdem ist $F(0) = G(0)$. Den Gang der Funktionen $F(\eta)$ und $G(\eta)$ zeigt die Fig. 1. Aus (37) folgt, daß die Gleichungen (35) und (36) nur je eine positive Wurzel

haben können. Die in § 3 mit $\eta_0$ und $\eta_s$ bezeichneten Wurzeln der Gleichung (35) bzw. (36) sind also die einzigen positiven Wurzeln dieser Gleichungen. Daraus und aus dem weiter oben Gesagten folgt, daß $\eta_0 = \overline{OA}$ stets kleiner ist als $\eta_s = \overline{OB}$, daß also der Schnittpunkt $A$ zwischen $O$ und $B$ liegen muß. Unser Ziel ist, $\eta_s - \eta_0 = \overline{AB}$ abzuschätzen. Dies kann auf sehr einfache Weise geschehen. Wir zeichneten in Fig. 1 im Punkte $A$ die Tangente $f$ von $F(\eta)$ und im Punkte $E$ die Tangente $g$ von $G(\eta)$, außerdem zogen wir durch $B$ eine zur Ordinatenachse parallele Gerade, welche $F(\eta)$ im Punkte $D$ und $f$ in $C$ schneidet. $\alpha$ und $\beta$ sind die Winkel, welche $f$ bzw. $g$ mit der Abszissenachse bilden. Aus dem Dreieck $ABC$ folgt nun

$$\eta_s - \eta_0 = \overline{AB} = \frac{\overline{BC}}{\operatorname{tg}\alpha}. \quad (38)$$

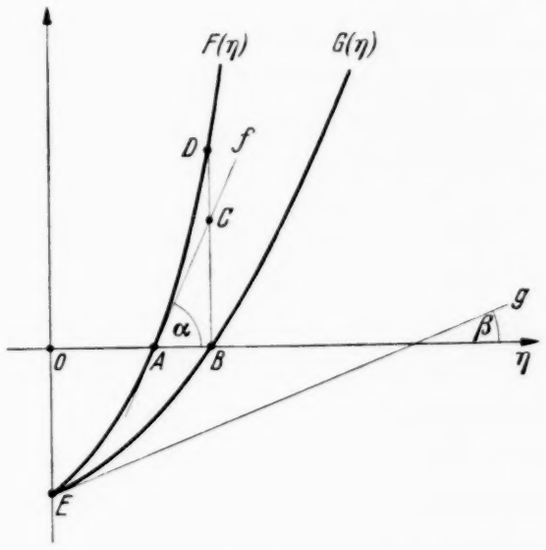



Fig. 1.

Wenn wir also für $\overline{BC}$ eine obere und für $\operatorname{tg}\alpha$ eine untere Grenze angeben können, so erhalten wir aus (38) die gewünschte Abschätzung. Diese Grenzen erhält man sehr einfach. Zunächst sieht man, daß $F(\eta_s) = \overline{BD} > \overline{BC}$ ist. Außerdem sieht man leicht ein, daß $\operatorname{tg}\beta < \operatorname{tg}\alpha$ ist. Aus (37) folgt nämlich, daß für $\eta > 0$ stets $F^{(1)}_{(\eta)} > G^{(1)}_{(\eta)}$ ist und daß ebenfalls für $\eta > 0$ stets $G^{(1)}_{(0)} < G^{(1)}_{(\eta)}$ ist, woraus man sofort die Beziehung $\operatorname{tg}\beta < tg\,\alpha$ erhält. Wenn man also in (38) statt $\overline{BC}$ $F(\eta_s)$ und statt $tg\,\alpha$ $G^{(1)}_{(0)}$, oder was dasselbe ist, $F^{(1)}_{(0)}$ setzt, so folgt die in § 3 angegebene Formel

$$\eta_s - \eta_0 < \frac{F(\eta_s)}{F^{(1)}_{(0)}}.$$

Für die drei Metalle K, Rb und Cs beträgt $F(\eta_s)$ durchschnittlich 140 und $F^{(1)}_{(0)}$ 6100, woraus folgt, daß $\eta_s - \eta_0$ für die genannten drei Metalle von der Größenordnung $\frac{1}{40}$ ist. Daß $\eta_s$ die exakte Wurzel so gut approximiert, kommt daher, daß sowohl $F(\eta)$ als $G(\eta)$ sehr steil ansteigen, z. B. ist $\beta$ nur um rund 1′ kleiner als $90^0$. Wir haben in Fig. 1 die Kurven der besseren Übersicht halber bedeutend flacher gezeichnet,

demzufolge in unserer Figur auch das Verhältnis $\overline{AB}/\overline{OA}$ bedeutend zu groß ist.

Man kann die in § 3 gegebene Methode zur approximativen Lösung der Gleichung (22) und die hier im Anhang gegebene Abschätzung des Fehlers auch auf andere Gleichungen anwenden, welche vom analogen Typus sind, aber auch von höherem Grad sein können. Dies war die Ursache, daß wir die Lösung der genannten Gleichung und die Herleitung der Beziehung (30) in einer etwas allgemeineren Form gegeben haben, als unbedingt nötig gewesen wäre.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. R. Ortvay danke ich für sein stetes Interesse und dauernde Förderung meiner Arbeit.

*Budapest*, Institut für theoretische Physik der Universität, März 1936.

# Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die diamagnetische Suszeptibilität.

Von **R. N. Mathur** und **M. B. Nevgi** in Lahore (Indien).

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

Die Verfasser haben versucht, den Einfluß der Kristallstruktur auf die diamagnetische Suszeptibilität festzustellen und haben deshalb die allotropen Umwandlungsformen verschiedener Elemente und Verbindungen magnetisch untersucht, nämlich Schwefel und die Oxyde von Quecksilber, Blei, Antimon und Arsen. In chemisch zweifelhaften Fällen waren die Resultate immer in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden. Es zeigte sich ferner, daß die diamagnetische Suszeptibilität von der Kristallstruktur abhängt; ein Einfluß der Teilchengröße war nicht festzustellen.

Für eine Reihe von Elementen kennt man die Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Kristallstruktur. Nach Curie[1]) ist roter Phosphor erheblich weniger diamagnetisch als die gelbe Modifikation. Nach Du Bois und Honda[2]) weisen die magnetischen Suszeptibilitäten der verschiedenen allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs und Zinns interessante Unterschiede auf. Amorpher und kristalliner Kohlenstoff liefern Werte, die um ein Beträchtliches auseinander liegen. Die gewöhnliche weiße tetragonale Zinnmodifikation hat sich sogar als leicht paramagnetisch herausgestellt, während graues Zinn diamagnetisch ist. Die Hondaschen Untersuchungen wurden von Owen[3]) weitergeführt. Nach seinen Beobachtungen haben auch die kolloidale und rhombische Modifikation des Schwefels etwas verschiedene diamagnetische Suszeptibilitäten. Vor kurzem hat Ishiwara[4]) den Schwefel noch einmal untersucht, und ist zu recht interessanten Ergebnissen gekommen. Wird Schwefel auf 96° C, d. h. auf die Umwandlungstemperatur von rhombischem in monoklinen Schwefel erhitzt, so erleidet die diamagnetische Suszeptibilität keinerlei Änderung, und auch beim Schmelzen findet sich keine deutliche Diskontinuität seiner magnetischen Eigenschaften. Erst bei etwa 160° C, wo sich die hellgelbe in die braune zähe Flüssigkeit umwandelt, nimmt die Suszeptibilität plötzlich um etwa 2% ab und bleibt dann konstant. Es ist jedoch

[1]) P. Curie, Ann. chim. phys. (7) **5**, 289, 1895. — [2]) H. E. J. G. du Bois u. K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910; Versl. Kon. Ak. v. Wetensch, Amsterdam **12**, 601, 1910. — [3]) M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912. — [4]) T. Ishiwara, Tohoku Univ. Sci. Reports **9**, 233, 1920.

überraschend, daß beim Übergang der rhombischen in die monokline Kristallstruktur die magnetischen Eigenschaften des Schwefels völlig unverändert bleiben. Daher haben wir die verschiedenen Kristallformen dieses Elementes noch einmal einer genauen Untersuchung unterzogen.

Außer den oben erwähnten Elementen existiert auch eine große Zahl von Verbindungen in verschiedenen isomeren Modifikationen. So gibt es Quecksilberoxyd und -jodid in gelber und roter Modifikation und die Meinungen darüber sind geteilt, ob die Farbänderung nur auf einer Änderung der Teilchengröße beruht, oder ob sie gleichzeitig von einer Änderung der Kristallstruktur begleitet ist. Im allgemeinen wird die magnetische Suszeptibilität von Substanzen wohl von ihrer Kristallstruktur, dagegen nicht von der Teilchengröße beeinflußt. Durch die Untersuchung von Bhatnagar, Mathur und Verma[1]) ist sichergestellt, daß selbst beim Übergang von Elementen in den kolloidalen Zustand die gefundenen Änderungen auf die Adsorption von Verunreinigungen oder auf eine Änderung der Kristallstruktur zurückzuführen sind. Es leuchtet daher ein, daß die Kenntnis der magnetischen Eigenschaften allotroper Modifikationen einiges Licht auf ihre Konstitution zu werfen vermag. Darum haben wir die magnetischen Eigenschaften des roten und gelben Oxyds und Jodids von Quecksilber und Blei, der verschiedenen allotropen Modifikationen von Schwefel und von Arsen- und Antimontrioxyd in dieser Arbeit sorgfältig untersucht. Interessant ist die Feststellung, daß überall dort, wo die Ansichten der Chemiker über die Kristallstruktur von Verbindungen auseinandergehen, die von uns gefundenen magnetischen Daten immer für die röntgenographischen Befunde sprechen. Dies wird weiter unten eingehend besprochen.

*Versuchsanordnung.* Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse sind mit der magnetischen Interferenzwaage von Bhatnagar-Mathur[2]) gewonnen werden; die äußerst geringen Unterschiede der magnetischen Suszeptibilitäten allotroper Modifikationen ließen sich mit dieser magnetischen Waage sehr leicht entdecken. Einige der Substanzen haben wir außerdem noch mit der modifizierten Gouyschen Waage untersucht; die mit den beiden Waagen gefundenen Ergebnisse stimmen aufs genaueste überein.

*Reinheit der untersuchten Stoffe.* Die Unterschiede zwischen den magnetischen Suszeptibilitäten der allotropen Modifikationen sind von sehr

[1]) S. S. Bhatnagar, Journ. Ind. Chem. Soc. **7**, 957, 1930; R. N. Mathur u. M. R. Verma, Ind. Journ. Phys. **6**, 181, 1931; M. R. Verma u. R. N. Mathur, Journ. Ind. Chem. Soc. **10**, 321, 1933; Current Science **3**, 611, 1935. — [2]) S. S. Bhatnagar u. R. N. Mathur, Phil. Mag. **8**, 1041, 1929.

kleiner Größenordnung. Daher ist es notwendig, ihrem Reinheitsgrad sehr große Aufmerksamkeit zuzuwenden. Viele von ihnen wurden im Laboratorium hergestellt. In jedem Falle wurden vor den magnetischen Messungen ihre verschiedenen physikalischen Eigenschaften geprüft und mit den in den Tabellenwerken gegebenen Standardwerten verglichen.

*Versuchsergebnisse.* Die gefundenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Substanz | Spezifische Suszeptibilität $-\chi \cdot 10^6$ | |
|---|---|---|
| | Gouysche Waage | Bhatnagar-Mathursche Waage |
| Rhombischer Schwefel | 0,484 | 0,484 |
| Monokliner Schwefel | 0,463 | 0,464 |
| Kolloidaler Schwefel | | 0,468 |
| Plastischer Schwefel | | 0,427 |
| Rotes Bleioxyd | | 0,211 |
| Gelbes Bleioxyd | | 0,197 |
| Rotes Quecksilberoxyd | 0,243 | 0,243 |
| Gelbes Quecksilberoxyd | 0.244 | 0,245 |
| $As_2O_3$ (aus HCl kristallisiert) | | 0,237 |
| $As_2O_3$ (aus KOH kristallisiert) | | 0,237 |
| $Sb_2O_3$ (Valentinit) | | 0,237 |
| $Sb_2O_3$ (Senarmontit) | | 0,238 |

*Diskussion der Versuchsergebnisse.* Die rhombische und die monokline Schwefelmodifikation sind schon früher im hiesigen Laboratorium untersucht und die gefundenen Ergebnisse veröffentlicht[1]) worden. Der $\chi$-Wert für monoklinen Schwefel ($-0{,}464 \cdot 10^{-6}$) ist praktisch derselbe wie er früher gefunden war[2]) ($-0{,}462 \cdot 10^{-6}$). Nach den Beobachtungen von Ishiwara erleidet Schwefel beim Erhitzen keine Änderung seiner diamagnetischen Suszeptibilität bei 96° C. Dies ist die bekannte Umwandlungstemperatur vom rhombischen in den monoklinen Schwefel; daraus schließt Ishiwara, daß die diamagnetischen Suszeptibilitäten der beiden Modifikationen identisch sind. Nun setzt jedoch bei gewöhnlichem Erhitzen des rhombischen Schwefels auf 96° C oder selbst über den Umwandlungspunkt die Umwandlung in monoklinen Schwefel nicht ein[3]).

[1]) l. c. unter 1 der vorigen Seite. — [2]) l. c. unter 2 der vorigen Seite. — [3]) Thorpe, Dictionary of Applied Chemistry **6**, 528.

Aus unseren wiederholten Beobachtungen an sorgfältig hergestellten und gereinigten Proben geht deutlich hervor, daß monokliner Schwefel tatsächlich eine Kleinigkeit weniger diamagnetisch ist als die rhombische Form. Die übrigen allotropen Schwefelmodifikationen sind offenbar bisher überhaupt nicht untersucht. Owen[1]) hat eine Kahlbaumsche Probe von kolloidalem Schwefel untersucht und ihn diamagnetischer gefunden als rhombischen Schwefel. Die Reinheit der benutzten Probe ist von ihm nicht erwähnt worden. Im allgemeinen enthält kolloidaler Schwefel einige Verunreinigungen. Das Merckschе Präparat ergab bei genauer chemischer Analyse eine ganze Menge Natriumthiosulfat. Auch einige im Laufe dieser Untersuchung im hiesigen Laboratorium gemachte Präparate erwiesen sich als verunreinigt. Das nach der Debusschen Methode[2]) hergestellte Präparat schien jedoch rein zu sein. Seine diamagnetische Suszeptibilität ergab sich aber entgegen dem Owenschen Resultat etwas kleiner als die von rhombischem Schwefel und sehr nahe gleich der der monoklinen Modifikation. Interessanterweise stellte sich bei genauer Untersuchung heraus, daß auch Schmelzpunkt und Dichte denen des monoklinen Schwefels sehr nahe liegen. Jedoch fand sich unter einem stark vergrößernden Mikroskop keinerlei monokline Struktur der kolloidalen Teilchen. Plastischer Schwefel dagegen scheint noch von niemandem untersucht zu sein. Sein Diamagnetismus war bei wiederholten Beobachtungen beträchtlich geringer als der von rhombischem Schwefel. Plastischer Schwefel wird hergestellt, indem geschmolzener Schwefel in kaltes Wasser gegossen wird. Man konnte daher vermuten, daß er etwas Wasser eingeschlossen enthält. Wasser ist jedoch viel diamagnetischer als Schwefel, so daß es, wenn es in ihm vorhanden wäre, den plastischen Schwefel nur diamagnetischer machen könnte als die rhombische Modifikation. Es hat sich aber das gerade Gegenteil herausgestellt. Überdies wurde bei einigen Versuchen der plastische Schwefel so hergestellt, daß geschmolzener Schwefel in ein leeres eisgekühltes Gefäß gegossen wurde. Auf diese Weise wurde natürlich nur sehr wenig plastischer Schwefel gewonnen, der nur kurze Zeit unumgewandelt blieb. Es ließen sich daher mit ihm keine endgültigen Ergebnisse gewinnen. Der Gang der Ablesungen schien jedoch immer darauf zu deuten, daß er weniger diamagnetisch war als rhombischer Schwefel.

Foex und Royer[3]) haben einige Stoffe magnetisch untersucht, die beim Erhitzen in den nematischen Zustand übergehen. Die Suszeptibilität

---

[1]) M. Owen, l. c. — [2]) H. Debus, Journ. Chem. Soc. **53**. 278. 1888. — [3]) G. Foex u. L. Royer, C. R. **180**. 1912. 1925.

von Para-Azoxyanisol nimmt plötzlich beim Übergang in den nematischen Zustand bei 116° C um etwa 17 % ab. Dieses Ergebnis ist mit Hilfe molekularer Orientierung erklärt worden. Der plastische Zustand ist in gewissem Sinne dem nematischen ähnlich, und so könnte Ausrichtung der Moleküle auch die Ursache für den niedrigen Diamagnetismus des plastischen Schwefels sein.

*Rotes und gelbes Quecksilberoxyd.* Auf Grund chemischen Befundes glauben Varet[1]), Ostwald[2]) und Schick[3]), daß der Farbunterschied nur auf einer Verschiedenheit der Teilchengröße beruht. Dieser Ansicht widersprechen Cohen[4]) und Schoch[5]). Dagegen sind nach Levi[6]) die rote und gelbe Modifikation kristallographisch identisch, und seine Beobachtungen sind von Fricke[7]) und Zachariasen[8]) bestätigt worden. Das rote und gelbe Quecksilberoxyd sind daher als kristallographisch identisch anzusehen. Der einzige Unterschied liegt in der Korngröße. Die magnetischen Eigenschaften sind im allgemeinen unabhängig von der Korngröße des Präparats. Infolgedessen stellt die von uns gemachte Beobachtung, daß die beiden Formen dieselbe diamagnetische Suszeptibilität haben, eine starke Stütze des kristallographischen Beweises dar.

*Arsen- und Antimontrioxyd.* Auch die Trioxyde von Arsen und Antimon werden von einigen Forschern als dimorph angesehen. Unseren Beobachtungen zufolge ist praktisch kein Unterschied der diamagnetischen Suszeptibilitäten ihrer allotropen Modifikationen vorhanden.

*Gelbes und rotes Bleioxyd.* Die älteren Arbeiten von Ditte[9]), Geuther[10]), Ruer[11]) usw. zeigen, daß die beiden Formen deutlich voneinander unterschieden werden können. Glasstone[12]) jedoch schloß, daß sie nur wegen verschiedener Aggregationszustände ihrer Teilchen verschiedene Farbe haben. Aber eine spätere und sorgfältigere Untersuchung von Applebey und Reid[13]) hat endgültig gezeigt, daß die Glasstoneschen Schlüsse nicht aufrechterhalten werden können und daß die beiden Formen strukturell verschieden sind. Kristallographisch und optisch ist das rote Oxyd tetragonal,

---

[1]) R. Varet, C. R. **120**, 622, 1895. — [2]) W. Ostwald, ZS. f. phys. Chem. **18**, 159, 1895. — [3]) K. Schick, ebenda **42**, 155, 1902. — [4]) E. Cohen, Proc. Amsterdam **2**, 273, 1899; **2**, 458, 1900. — [5]) E. P. Schoch, Amer. Chem. Journ. **29**, 319, 1903. — [6]) G. R. Levi, Gazz. Chim. Ital. **54**, 709, 1924. — [7]) R. Fricke, ZS. f. anorg. Chem. **166**, 244, 1927. — [8]) W. Zachariasen, ZS. f. phys. Chem. **128**, 421, 1927. — [9]) A. Ditte, C. R. **94**, 1310, 1882. — [10]) A. Geuther, Ann. d. Chem. **219**, 56, 1883. — [11]) R. Ruer, ZS. f. anorg. Chem. **50**, 265, 1906. — [12]) S. Glasstone, Journ. Chem. Soc. **119**, 1689, 1914, 1921. — [13]) M. P. Applebey u. R. D. Reid, Journ. Chem. Soc. **121**, 2129, 1922.

einachsig und negativ, wogegen die gelbe Form rhombisch, zweiachsig und positiv ist. Bei der röntgenographischen Untersuchung der beiden Formen haben Kohlschütter und Scherrer [1]) ebenfalls gefunden, daß die beiden Formen strukturell verschieden sind. Jetzt hat sich herausgestellt, daß sie auch magnetisch unterscheidbar sind; ihre spezifischen Suszeptibilitäten sind $-0{,}211$ bzw. $-0{,}197 \cdot 10^{-6}$. Wie wir schon erwähnten, sind die magnetischen Eigenschaften im allgemeinen unabhängig von der Korngröße des untersuchten Präparates. Die magnetische Untersuchung liefert daher für die Ansichten von Glasstone keine Stütze; dagegen spricht sie stark für die Ansicht von Kohlschütter und Scherrer, die auf röntgenographischen Befunden beruht.

Unser Dank gebührt Herrn Prof. S. S. Bhatnagar, auf dessen Veranlassung diese Arbeit unternommen wurde.

*Lahore*, University Chemical Laboratories, University of the Punjab.

[1]) V. Kohlschütter u. P. Scherrer, Helv. Chim. Acta **7**, 337, 1924.

# Na I-ähnliche Spektren der Elemente Kalium bis Kupfer, K XIX — Cu XIX.

Von **Bengt Edlén** in Upsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1936.)

Mit einem neuen Konkavgitterspektrographen für extremes Ultraviolett wurden Vakuumfunkenspektren der Metalle Scandium (21) bis Zink (30) im Wellenlängenbereich 30 bis 200 Å aufgenommen. Bei vorläufiger Durchsicht der sehr linienreichen Spektrogramme wurden unter anderem die wichtigsten Linien der Na I-, Mg I- und Al I-ähnlichen Spektren für die gesamte Elementenreihe bis Kupfer identifiziert. Unter Mitbenutzung der früheren Messungen von Ekefors in den Kalium- und Calciumspektren wurde eine ausführliche Analyse der Reihe von Na I-ähnlichen Spektren durchgeführt.

*Einleitung.* Bei der Prüfung eines von Siegbahn konstruierten und in der Werkstätte des hiesigen Physikalischen Instituts kürzlich gebauten Spektrographen wurden die Vakuumfunkenspektren von einigen Metallen, unter anderem von Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen, aufgenommen. Die im allgemeinen sehr linienreichen Spektren der genannten Metalle wurden gegen kürzere Wellenlängen, wo Linien bis unter 40 Å auftraten, merklich einfacher und zeigten leicht erkennbare Dublette, die von einem Element zum anderen verfolgt werden konnten. Zwecks näherer Untersuchung und womöglich Identifizierung dieser Dublette wurden die Aufnahmen gegen leichtere Elemente bis Scandium weitergeführt, wonach festgestellt werden konnte, daß die meisten, und zwar die stärksten dieser im extrem kurzwelligen Teil jedes Spektrums hervortretenden Dublette dem Na I-ähnlichen Spektrum des betreffenden Elements angehörten. Es konnten ferner die wichtigsten Linien der Mg I- und Al I-ähnlichen Spektren identifiziert werden, die aber weniger intensiv als die Na I-ähnlichen Linien sind. Zunächst wurde die Analyse der Na I-ähnlichen Spektren vollständig durchgeführt.

*Experimentelles.* Die Konstruktion des für die vorliegende Untersuchung angewandten Spektrographen stimmt in ihren wesentlichen Teilen mit der schon früher von Siegbahn und Magnusson[1]) ausführlich beschriebenen überein. Das Gitter ist mit der von Siegbahn konstruierten Gitterteilungsmaschine des Instituts auf einem Glasspiegel mit einem Krümmungshalbmesser von 5 m geritzt; es besitzt 576 Furchen/mm und die Gesamtzahl der Furchen beträgt 37 440. Das Gitter ist für streifenden Einfall mit einem

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson. ZS. f. Phys. **95**, 133. 1935.

Glanzwinkel von 4° aufgestellt. Der Plattenhalter erstreckt sich über das Gebiet von 0 bis 200 Å. Der Spektrograph ist trotz der beträchtlichen, zwischen etwa 0,3 und 0,5 Å/mm variierenden Dispersion, die er gibt, ungewöhnlich lichtstark. Die Lichtstärke und das Auflösungsvermögen des Spektrographen erhellen beispielsweise aus der Wiedergabe des Kupferspektrums in Fig. 1, das mit einer Spaltbreite von 0,0015 mm, einer Spaltlänge von 1,5 mm und einer Expositionsdauer von 20 Minuten aufgenommen wurde. Das praktisch erreichte Auflösungsvermögen in diesem Gebiet beträgt ungefähr 0,01 Å.

Als Lichtquelle diente ein Vakuumfunke von einer Kondensatorbatterie mit einer Kapazität von 0,4 μF. Die Verbindungsdrähte zwischen den




Fig. 1. Vakuumfunkenspektrum von Kupfer im Gebiet 138 bis 149 Å.

Kondensatoren und den Funkenelektroden wurden möglichst kurz und stark gewählt, um die Selbstinduktion und den Widerstand im Entladungskreis niedrig zu halten, und somit die Ionisierungsfähigkeit des Funkens zu erhöhen[1]). Es hat sich jedoch ergeben, daß die erwartete Erhöhung in gewissem Ausmaße dadurch ausgeglichen wird, daß bei Abnahme der Selbstinduktion auch die Überschlagsspannung merkbar abnimmt.

Bei Vermessung der Spektrogramme wurden aus praktischen Gründen nur die Linien berücksichtigt, die schon bei einer vorläufigen Durchmusterung der Spektrogramme als Linien der Na I-, Mg I- und Al I-ähnlichen Spektren identifiziert worden waren. Als Bezugswellenlängen unter 100 Å dienten Linien der H I- und He I-ähnlichen Spektren von Be, B und C, welche Spektren sich zufolge ihrer Einfachheit ohne nennenswerte Verwirrung der Spektrogramme einführen lassen. Bei den Aufnahmen wurde daher als untere, positive Elektrode ein Graphitstab angewandt, in dessen ausgebohrter

[1]) Vgl. H. Alfvén u. V. H. Sanner, Nature **135**, 580, 1935.

Spitze ein Stückchen Beryllium in Boroxyd eingeschmolzen war. Da jedoch die genannten Bezugslinien nicht besonders dicht liegen und die Spektrogramme auf Platten aus nicht geschliffenem Glas aufgenommen wurden, haftet den Wellenlängenwerten eine gewisse Unsicherheit an, welche im ungünstigsten Falle 0,01 bis 0,02 Å dürfte erreichen können. Nach Ausführung einer beabsichtigten Bestimmung eines ausführlicheren Bezugsliniensystems für $\lambda < 100$ Å und durch Verwendung von geschliffenem Glas für die Schumann-Platten muß es möglich sein, die Genauigkeit wesentlich zu erhöhen.

*Meßergebnisse und Identifizierungen.* In den Tabellen 1 bis 6 sind die Wellenlängen der Na I-ähnlichen Spektren von K IX bis Cu XIX zusammengefaßt; die Wellenlängenwerte für K und Ca stammen aus den Tabellen von Ekefors[1]). Von den Scandiumlinien wurden nur die für den Zusammenhang der isoelektronischen Reihe wichtigsten Linien angeführt. Die Scandiumspektren verschiedener Ionisationsstadien werden nämlich derzeit am hiesigen Institut von Beckman untersucht und die Veröffentlichung dieser Untersuchung wird auch das vollständige Sc XI-Spektrum umfassen. In Fig. 2 und 3 sind die für die vorliegende Untersuchung wichtigsten Teile der Spektrogramme wiedergegeben. Die relativen Intensitäten der Linien in einem gewissen Spektrum sind in der ganzen Reihe von Spektren wesentlich gleich und ergeben sich deutlich aus dem in Fig. 3 reproduzierten Titan-Spektrum.

Die Na I-ähnliche Reihe ist eine der ersten näher untersuchten isoelektronischen Reihen. Durch die Arbeiten[2]) von Paschen und Fowler wurde die Reihe von Na I bis zu Si IV erstreckt, worauf Bowen und Millikan[2]) noch wesentliche Angaben für P V und S VI hinzufügten und das Resonanzdublett $3\,s\,^2S - 3\,p\,^2P$ auch für Cl VII beobachteten. Die Anzahl der beobachteten Spektren in der Na I-ähnlichen Reihe wurde nun aufs nahezu Dreifache erhöht und ist etwa zweimal so groß wie in irgendeiner anderen früher beobachteten isoelektronischen Reihe. Isoelektronische Spektren besitzen bekanntlich sowohl hinsichtlich der Linien als auch hinsichtlich der Termwerte eine im allgemeinen sehr regelmäßige Abhängigkeit von der Kernladung $Z$. Die Methoden, welche sich zum Vergleich verschiedener Spektren in einer isoelektronischen Reihe eignen und die somit bei Neuidentifizierungen oder bei Extrapolation nicht beobachtbarer

[1]) E. Ekefors, ZS. f. Phys. **71**, 53, 1931. — [2]) Siehe z. B. F. Bacher u. S. Goudsmit, Atomic Energy States, New-York, Mc Graw-Hill, 1932.

Tabelle 1.

| | K IX | | Ca X | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\nu$ | $\lambda$ | $\nu$ |
| $3s\,^2S_1 - 3p\,^2P_1$ | *636,300 | 157 159 | 574,007 | 174 214 |
| $^2S_1 - {}^2P_2$ | *621,422 | 160 921 | — | — |
| $3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3$ | — | — | 419,778 | 238 221 |
| $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | 205,862 | 485 762 | 167,034 | 598 681 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 205,772 | 485 975 | 166,945 | 599 000 |
| $3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1$ | 185,883 | 537 973 | 153,012 | 653 544 |
| $^2P_1 - {}^2S_1$ | 184,587 | 541 750 | 151,832 | 658 623 |

* Dieses Dublett in K IX war schon von A. E. Whitford, Phys. Rev. **46**, 793, 1934 identifiziert.

Tabelle 2. Sc XI.

| | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $3d\,^2D_2 - 4p\,^2P_1$ | 168,942 | 591,919 | $3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_3$ | 105,144 | 951,08 |
| $^2D_3 - {}^2P_2$ | 168,396 | 593,838 | $^2P_1 - {}^2D_2$ | 104,430 | 957,58 |
| $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | 138,381 | 722,643 | $3s\,^2S_1 - 4p\,^2P_1$ | 95,093 | 1051,60 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 138,283 | 723,155 | $^2S_1 - {}^2P_2$ | 94,865 | 1054,13 |
| $3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1$ | 128,246 | 779,75 | | | |
| $^2P_1 - {}^2S_1$ | 127,154 | 786,45 | | | |

Tabelle 3.

| | Ti XII | | V XIII | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ |
| $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | 116,597 | 857,66 | 99,625 | 1003,76 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 116,496 | 858,40 | 99,523 | 1004,79 |
| $3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1$ | 109,121 | 916,41 | 93,994 | 1063,90 |
| $^2P_1 - {}^2S_1$ | 108,100 | 925,07 | 93,025 | 1074,98 |
| $3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_2$ | 90,540 | 1104,48 | 78,783 | 1269,31 |
| $^2P_2 - {}^2D_3$ | 90,508 | 1104,88 | 78,746 | 1269,91 |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 89,841 | 1113,08 | 78,101 | 1280,39 |
| $3s\,^2S_1 - 4p\,^2P_1$ | 82,350 | 1214,33 | 72,025 | 1388,41 |
| $^2S_1 - {}^2P_2$ | 82,124 | 1217,67 | 71,799 | 1392,78 |
| $3d\,^2D_3 - 5f\,^2F_4$ | 82,362 | 1214,15 | 70,323 | 1422,01 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 82,311 | 1214,90 | 70,262 | 1423,24 |
| $3d\,^2D_3 - 6f\,^2F_4$ | 71,012 | 1408,21 | — | — |
| $3p\,^2P_2 - 5d\,^2D_3$ | 67,532 | 1480,78 | 58,482 | 1709,93 |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 67,149 | 1489,23 | 58,116 | 1720,70 |
| $3s\,^2S_1 - 5p\,^2P_1$ | 60,760 | 1645,82 | 52,928 | 1889,36 |
| $^2S_1 - {}^2P_2$ | 60,705 | 1647,31 | 52,870 | 1891,43 |

Tabelle 4.

| | Cr XIV | | Mn XV | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ |
| $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | 86,164 | 1160,58 | 75,286 | 1328,27 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 86,057 | 1162,02 | 75,182 | 1330,11 |
| $3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1$ | 81,838 | 1221,93 | 71,927 | 1390,30 |
| $^2P_1 - {}^2S_1$ | 80,916 | 1235,85 | 71,038 | 1407,70 |
| $3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_2$ | 69,221 | 1444,65 | 61,361 | 1629,70 |
| $^2P_2 - {}^2D_3$ | 69,183 | 1445,44 | 61,319 | 1630,82 |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 68,565 | 1458,47 | 60,720 | 1646,90 |
| $3s\,^2S_1 - 4p\,^2P_1$ | 63,525 | 1574,18 | 56,484 | 1770,41 |
| $^2S_1 - {}^2P_2$ | 63,309 | 1579,55 | 56,270 | 1777,15 |
| $3d\,^2D_3 - 5f\,^2F_4$ | 60,756 | 1645,93 | 53,032 | 1885,65 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 60,699 | 1647,47 | 52,977 | 1887,61 |
| $3d\,^2D_3 - 6f\,^2F_4$ | 52,363 | 1909,75 | — | — |
| $3p\,^2P_2 - 5d\,^2D_3$ | 51,162 | 1954,58 | 45,137 | 2215,48 |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 50,812 | 1968,04 | | |
| $3s\,^2S_1 - 5p\,^2P_1$ | 46,527 | 2149,29 | | |
| $^2S_1 - {}^2P_2$ | 46,468 | 2152,02 | | |

Tabelle 5.

| | Fe XVI | | Co XVII | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ |
| $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | 66,368 | 1506,75 | 58,948 | 1696,41 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 66,263 | 1509,14 | 58,842 | 1699,47 |
| $3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1$ | 63,719 | 1569,39 | 56,833 | 1759,54 |
| $^2P_1 - {}^2S_1$ | 62,879 | 1590,36 | 56,021 | 1785,05 |
| $3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_2$ | 54,769 | 1825,85 | 49,171 | 2033,72 |
| $^2P_2 - {}^2D_3$ | 54,728 | 1827,22 | 49,133 | 2035,29 |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 54,142 | 1847,00 | 48,564 | 2059,14 |
| $3s\,^2S_1 - 4p\,^2P_1$ | 50,555 | 1978,04 | 45,527 | 2196,50 |
| $^2S_1 - {}^2P_2$ | 50,350 | 1986,10 | 45,319 | 2206,58 |
| $3d\,^2D_3 - 5f\,^2F_4$ | 46,718 | 2140,50 | 41,462 | 2411,85 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 46,661 | 2143,12 | | |
| $3p\,^2P_2 - 5d\,^2D_3$ | 40,153 | 2490,47 | | |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 39,827 | 2510,86 | | |

Tabelle 6.

| | Ni XVIII | | Cu XIX | |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | $\lambda$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ |
| $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | 52,720 | 1896,81 | 47,437 | 2108,06 |
| $^2D_2 - {}^2F_3$ | 52,615 | 1900,60 | 47,329 | 2112,87 |
| $3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_3$ | 44,348 | 2254,9 | | |
| $^2P_1 - {}^2D_2$ | 43,814 | 2282,4 | | |

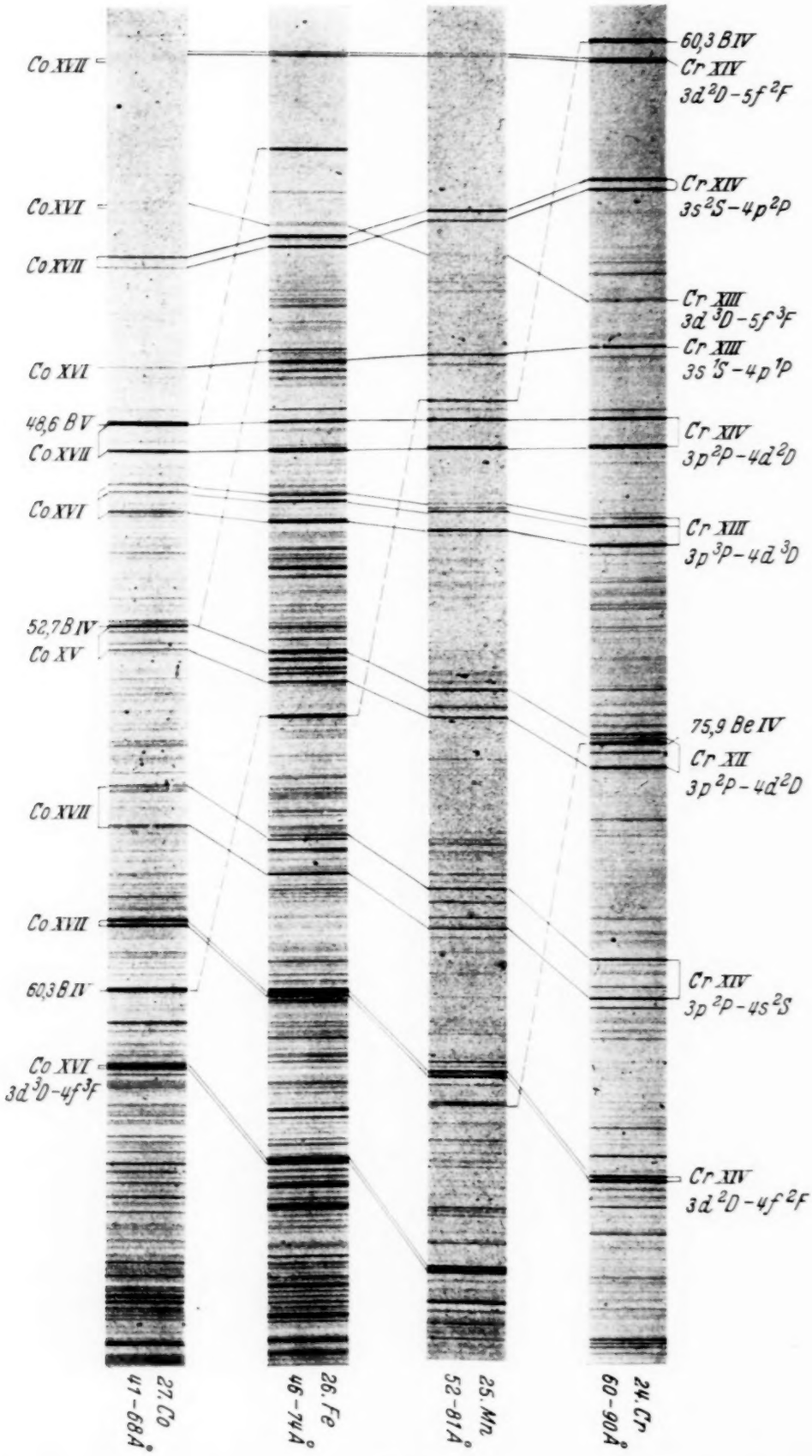

Co XVII
Co XVI
Co XVII
Co XVI
48,6 B V
Co XVII
Co XVI
52,7 B IV
Co XV
Co XVII
Co XVII
60,3 B IV
Co XVI
3d 3D - 4f 3F
60,3 B IV
Cr XIV
3d 2D - 5f 2F
Cr XIV
3s 2S - 4p 2P
Cr XIII
3d 3D - 5f 3F
Cr XIII
3s 1S - 4p 1P
Cr XIV
3p 2P - 4d 2D
Cr XIII
3p 3P - 4d 3D
75,9 Be IV
Cr XII
3p 2P - 4d 2D
Cr XIV
3p 2P - 4s 2S
Cr XIV
3d 2D - 4f 2F
27. Co
41 - 68 Å
26. Fe
46 - 74 Å
25. Mn
52 - 81 Å
24. Cr
60 - 90 Å

Fig. 2.

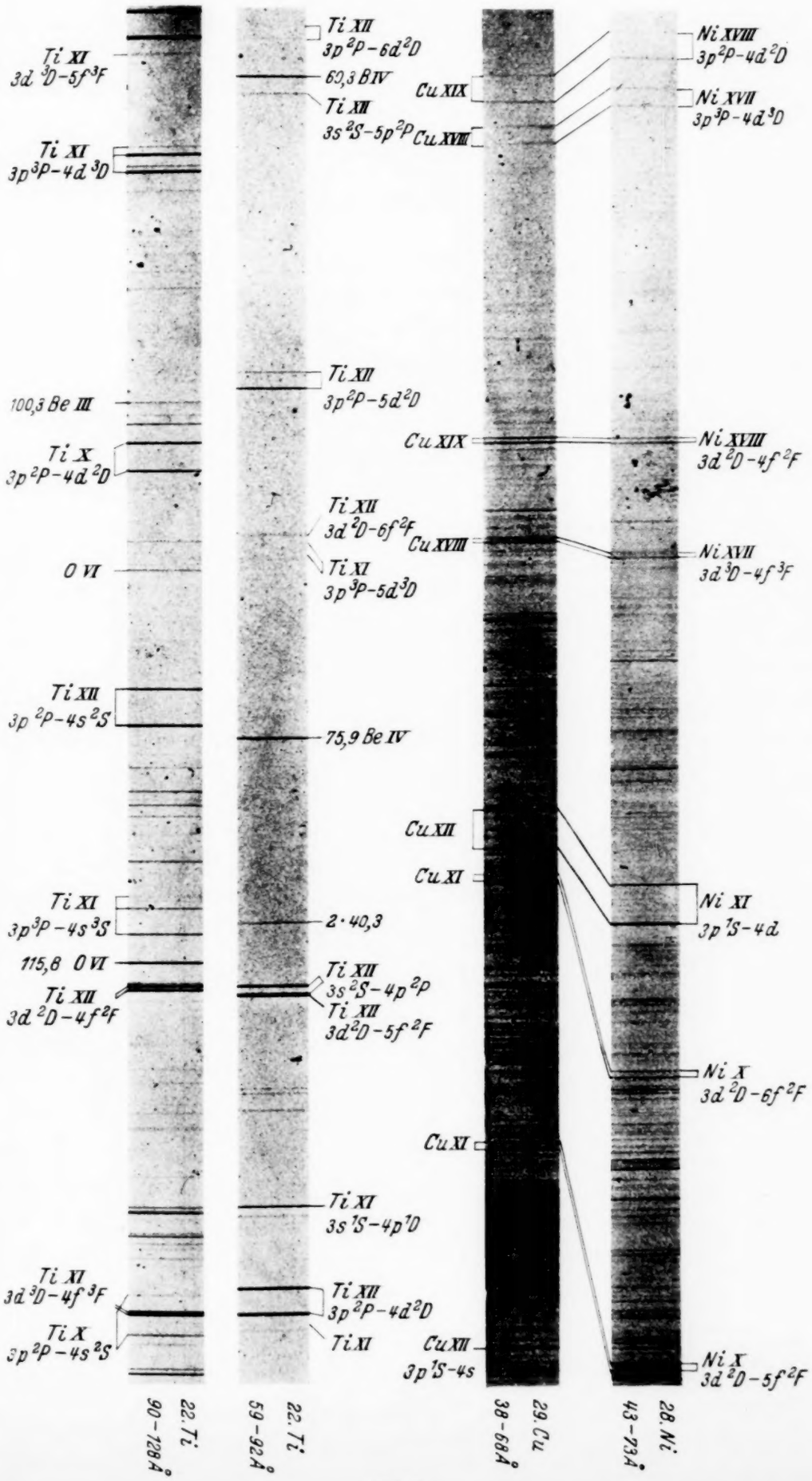

Ti XI
3d 3D-5f 3F
Ti XI
3p 3P-4d 3D
100,3 Be III
Ti X
3p 2P-4d 2D
O VI
Ti XII
3p 2P-4s 2S
Ti XI
3p 3P-4s 3S
115,8 O VI
Ti XII
3d 2D-4f 2F
Ti XI
3d 3D-4f 3F
Ti X
3p 2P-4s 2S
22. Ti
90-128 Å
Ti XII
3p 2P-6d 2D
60,3 B IV
Ti XII
3s 2S-5p 2P
Ti XII
3p 2P-5d 2D
Ti XII
3d 2D-6f 2F
Ti XI
3p 3P-5d 3D
75,9 Be IV
2·40,3
Ti XII
3s 2S-4p 2P
Ti XII
3d 2D-5f 2F
Ti XI
3s 1S-4p 1D
Ti XII
3p 2P-4d 2D
Ti XI
22. Ti
59-92 Å
Cu XIX
Cu XVIII
Cu XIX
Cu XVIII
Cu XII
Cu XI
Cu XI
Cu XII
3p 1S-4s
29. Cu
38-68 Å
Ni XVIII
3p 2P-4d 2D
Ni XVII
3p 3P-4d 3D
Ni XVIII
3d 2D-4f 2F
Ni XVII
3d 3D-4f 3F
Ni XI
3p 1S-4d
Ni X
3d 2D-6f 2F
Ni X
3d 2D-5f 2F
28. Ni
43-73 Å

Fig. 3.

Daten benutzt werden können, stützen sich auf den Umstand, daß, wenn ein Spektralterm durch

$$\nu = \frac{R}{n^2} \cdot (Z - s)^2 \tag{1}$$

ausgedrückt wird, die Abschirmung $s$ angenähert unabhängig von der Kernladung $Z$ ist. Für eine Spektrallinie hat man

$$\nu = R\left(\frac{Z - s_1}{n_1}\right)^2 - R\left(\frac{Z - s_2}{n_2}\right)^2 \tag{2}$$

Für $n_1 = n_2$ verschwinden somit die $Z^2$-Glieder und man erhält $\nu$ als angenähert lineare Funktion von $Z$ (das Gesetz der irregulären Dublette). Für $n_1 \neq n_2$ erhält man nach Abzug des „wasserstoffähnlichen" Teiles

$$R z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{3}$$

ebenfalls eine fast lineare Funktion ($z = Z - a$; $a$ ist die Anzahl Elektronen im Atomrest und $z$ ist somit der Ionisationsgrad). Ferner ist $\sqrt{\nu}$ eine angenähert lineare Funktion für die Terme und praktisch genommen auch für die Linien (Moseleys Gesetz). Schließlich können Linien und Terme in einer isoelektronischen Reihe auch dadurch verglichen werden, daß man $\nu$ als Funktion von $Z$ tabuliert und die ersten und zweiten Differenzen bildet, wobei die letzteren angenähert konstant sein müssen. Zwecks Beleuchtung der Brauchbarkeit der drei Methoden habe ich sie in Tabelle 7 auf den Über-

Tabelle 7. Die isoelektronische Serie für $3p\,^2P_2 - 4s\,^2S_1$ nach drei verschiedenen Vergleichsmethoden zusammengestellt.

| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | | $\left[\nu - R z^2\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)\right] \cdot 10^{-3}$ | | $\sqrt{\nu}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Na I | 8,8 | | | 3,4 | | 93,6 | |
| | | *25,2* | | | *9,3* | | *90,9* |
| Mg II | 34,0 | | 13,0 | 12,7 | | 184,5 | |
| | | *38,2* | | | *11,5* | | *84,3* |
| Al III | 72,2 | | 11,8 | 24,2 | | 268,8 | |
| | | *50,0* | | | *12,7* | | *80,8* |
| Si IV | 122,2 | | 11,3 | 36,9 | | 349,6 | |
| | | *61,3* | | | *13,3* | | *78,8* |
| P V | 183,5 | | 11,1 | 50,2 | | 428,4 | |
| | | *72,4* | | | *13,6* | | *77,5* |
| S VI | 255,9 | | | 63,8 | | 505,9 | |
| Cl VII | | | | | *14,0* | | *75,9* |
| A VIII | | | | | | | |
| K IX | 538,0 | | | 105,9 | | 733,5 | |
| | | *115,5* | | | *14,2* | | *74,9* |
| Ca X | 653,5 | | 10,8 | 120,1 | | 808,4 | |
| | | *126,3* | | | *14,2* | | *74,7* |
| Sc XI | 779,8 | | 10,3 | 134,3 | | 883,1 | |
| | | *136,6* | | | *14,0* | | *74,2* |
| Ti XII | 916,4 | | 10,9 | 148,3 | | 957,3 | |
| | | *147,5* | | | *14,1* | | *74,2* |
| V XIII | 1063,9 | | 10,5 | 162,4 | | 1031,5 | |
| | | *158,0* | | | *14,0* | | *73,9* |
| Cr XIV | 1221,9 | | 10,4 | 176,4 | | 1105,4 | |
| | | *168,4* | | | *13,7* | | *73,7* |
| Mn XV | 1390,3 | | 10,7 | 190,1 | | 1179,1 | |
| | | *179,1* | | | *13,7* | | *73,7* |
| Fe XVI | 1569,4 | | 11,0 | 203,8 | | 1252,8 | |
| | | *190,1* | | | *14,1* | | *73,7* |
| Co XVII | 1759,5 | | | 217,9 | | 1326,5 | |

gang $3\,p\,^2P_2 - 4\,s\,^2S_1$ angewandt. In Tabelle 8 sind die drei übrigen wichtigsten Kombinationen, nämlich $3\,s\,^2S_1 - 4\,p\,^2P_2$, $3\,p\,^2P_2 - 4\,d\,^2D_3$ und $3\,d\,^2D_3 - 4\,f\,^2F_4$ nach Moseleys Gesetz zusammengestellt. Aus den Reihen der Tabelle 7 und 8 lassen sich nun leicht Extrapolationsformeln für die Wellenzahl der Linien ableiten. Für 82fach ionisiertes Uran läßt sich beispielsweise die Wellenlänge von $3\,p\,^2P_2 - 4\,s\,^2S_1$ auf 2,7 Å extrapolieren.

Tabelle 8.

| | $3s\,^2S_1 - 4p\,^2P_2$ | | $3p\,^2P_2 - 4d\,^2D_3$ | | $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sqrt{\nu}$ | | $\sqrt{\nu}$ | | $\sqrt{\nu}$ | |
| Na I | 174,0 | *110,0* | 132,6 | *107,3* | 73,6 | *75,8* |
| Mg II | 284,0 | *95,1* | 239,9 | *94,6* | 149,4 | *77,9* |
| Al III | 379,1 | *88,3* | 334,5 | *87,8* | 227,3 | *78,9* |
| Si IV | 467,4 | *84,3* | 422,3 | *83,6* | 306,2 | *79,0* |
| P V | 551,7 | *82,0* | 505,9 | | 385,2 | *78,7* |
| S VI | 633,7 | | | | 463,9 | |
| Cl VII | | | | | | *77,7* |
| A VIII | | *78,6* | | *78,2* | | |
| K IX | | | | | 697,0 | *76,8* |
| Ca X | | | | | 773,8 | *76,3* |
| Sc XI | 1026,7 | *76,8* | 975,2 | *75,9* | 850,1 | *76,0* |
| Ti XII | 1103,5 | *76,6* | 1051,1 | *75,8* | 926,1 | *75,8* |
| V XIII | 1180,1 | *76,7* | 1126,9 | *75,3* | 1001,9 | *75,4* |
| Cr XIV | 1256,8 | *76,3* | 1202,2 | *74,8* | 1077,3 | *75,2* |
| Mn XV | 1333,1 | *76,2* | 1277,0 | *74,7* | 1152,5 | *75,0* |
| Fe XVI | 1409,3 | *76,2* | 1351,7 | *74,9* | 1227,5 | *75,0* |
| Co XVII | 1485,5 | | 1426,6 | *75,0* | 1302,5 | *74,7* |
| Ni XVIII | | | 1501,6 | | 1377,2 | *74,7* |
| Cu XIX | | | | | 1451,9 | |

*Berechnung der Termsysteme.* In sämtlichen Spektren mit Ausnahme der beiden ersten K IX und Ca X sowie der beiden letzten Ni XVIII und Cu XIX wurden die Übergänge $3\,d\,^2D - n\,f\,^2F$, $3\,p^2P - n\,d\,^2D$, $3\,p^2P - n\,s^2S$ und $3\,s\,^2S - n\,p\,^2P$ wenigstens für $n = 4$ und in mehreren Fällen auch für $n = 5$ und 6 beobachtet. Dadurch werden die Terme in drei Gruppen verknüpft ($3\,d\,^2D$ und $n\,f\,^2F$; $3\,p\,^2P$, $n\,s\,^2S$ und $n\,d\,^2D$; $3\,s\,^2S$ und $n\,p\,^2P$), zu deren gegenseitiger Verbindung die Bestimmung der Übergänge $3\,s\,^2S - 3\,p\,^2P$ und $3\,p\,^2P - 3\,d\,^2D$ erforderlich ist. Diese Übergänge, die bei den niedrigeren Ionisationsstadien zu den stärksten Linien gehören, konnten in den Tabellen von Ekefors für K IX und Ca X nur teilweise aufgefunden werden und ließen sich bei den folgenden Metallen nicht beobachten. Aus einer Aufnahme des Scandiumspektrums im Wellenlängenbereich dieser Übergänge ergab sich, daß sie in Sc XI nicht oder nur sehr schwach auftreten, und es wurde daher von weiteren Versuchen bei den folgenden

Tabelle 9.

| | $3s\,^2S_1 - 3p\,^2P_1$ | | $3p\,^2P_2 - 3d\,^2D_3$ | | $4f\,^2F_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $\sqrt{\nu}$ | |
| Na I | 16,96 | *18,71* | 12,20 | *23,53* | 82,82 | *82,91* |
| Mg II | 35,67 | *18,01* | 35,73 | *26,31* | 165,73 | *82,93* |
| Al III | 53,68 | *17,61* | 62,04 | *26,58* | 248,66 | *82,95* |
| Si IV | 71,29 | *17,36* | 88,62 | *26,14* | 331,61 | *82,96* |
| P V | 88,65 | *17,22* | 114,76 | *25,55* | 414,57 | *82,96* |
| S VI | 105,87 | *17,13* | 140,31 | | 497,53 | |
| Cl VII | 123,00 | | | *24,48* | (580,49) | |
| A VIII | | *17,08* | | | (663,45) | |
| K IX | 157,16 | *17,05* | (214,0) | | (746,41) | |
| Ca X | 174,21 | | 238,22 | *24,12* | (829,37) | |
| Sc XI | (191,25) | | 262,34 | | (912,33) | |
| Ti XII | (208,30) | | (286,3) | | (995,29) | |
| V XIII | (225,35) | | (310,3) | | (1078,25) | |
| Cr XIV | (242,40) | | (334,3) | | (1161,21) | |
| Mn XV | (259,45) | | (358,3) | | (1244,17) | |
| Fe XVI | (276,50) | | (382,3) | | (1327,13) | |
| Co XVII | (293,55) | | (406,3) | | (1410,09) | |
| Ni XVIII | (310,60) | | (430,3) | | (1493,05) | |
| Cu XIX | (327,65) | | (454,3) | | (1576,01) | |

Metallen Abstand genommen. Diese Linien, welche dem Gesetze der irregulären Dublette gehorchen und somit bei zunehmendem Ionisationsgrad im Gegensatz zum übrigen Teil des Spektrums, im Gebiete verhältnismäßig langer Wellenlängen verbleiben, zeigen also mit wachsendem $z$ deutlich abnehmende Intensität im Verhältnis zum kurzwelligen Spektrum, was mit dem $\nu^4$-Gesetz der Spektrallinienintensität in Zusammenhang zu setzen sein dürfte. — Eine angenäherte Verknüpfung der drei genannten Termgruppen läßt sich natürlich durch Bestimmung der Grenzen der verschiedenen Rydberg-Serien erzielen. Zufolge der geringen Länge der Serien und der unvermeidlichen Unsicherheit der Wellenlängenwerte gibt jedoch diese Methode hier ein unsicheres Resultat. Ich habe daher die Terme mit Hilfe von extrapolierten Werten von $3\,s\,^2S - 3\,p\,^2P$ und $3\,p\,^2P - 3\,d\,^2D$ laut Tabelle 9 verknüpft. Der Wert von $3\,p\,^2P - 3\,d\,^2D$ für Sc XI ist nicht direkt beobachtet worden, sondern aus dem extrapolierten Wert von $3\,s\,^2S - 3\,p\,^2P$ und dem Übergang $3\,d\,^2D - 4\,p\,^2P$, der sich gerade in diesem Spektrum beobachten ließ, abgeleitet worden. Die weitere Extrapolation von $3\,p\,^2P - 3\,d\,^2D$ wird durch diesen Umstand etwas sicherer.

Die Messung von $3\,d\,^2D - 4\,p\,^2P$ in Sc XI ermöglicht auch die Bestimmung der Aufspaltung von $3\,d\,^2D$ und $4\,f\,^2F$ in diesem Spektrum. Man erhält somit

$$\Delta\nu\,(3\,d\,^2D_{2,3}) = \Delta\nu\,(3\,s\,^2S_1 - 4\,p\,^2P_{1,2}) - \Delta\nu\,(3\,d\,^2D_{2,3} - 4\,p\,^2P_{1,2})$$

und $\Delta\nu\,(4f\,^2F_{3,4}) = \Delta\nu\,(3d\,^2D_{2,3}) - \Delta\nu\,(3d\,^2D_{2,3} - 4f\,^2F_{3,4})$.

Diese Bestimmung ist allerdings ziemlich unsicher, stellt aber die einzige Möglichkeit dar, solange es nicht gelingt, die Satelliten $3d\,^2D_2 - 4p\,^2P_2$ und $3d\,^2D_3 - 4f\,^2F_3$ zu beobachten. Da die derart gefundene Aufspaltung für $4f\,^2F_{3,4}$ innerhalb der Fehlergrenzen mit der aus dem Ausdruck $\Delta\nu = \dfrac{5{,}82 \cdot z^4}{n^3 \cdot l\,(l+1)}$ berechneten übereinstimmt, der für vollständige Abschirmung gilt, habe ich diesen theoretischen Wert von $\Delta\nu\,(4f\,^2F_{3,4})$ für sämtliche Spektren angenommen und damit aus den gemessenen $\Delta\nu\,(3d^2D_{2,3} - nf\,^2F_{3,4})$ die $\Delta\nu$ für $3d\,^2D_{2,3}$ und die übrigen $nf\,^2F_{3,4}$-Terme erhalten.

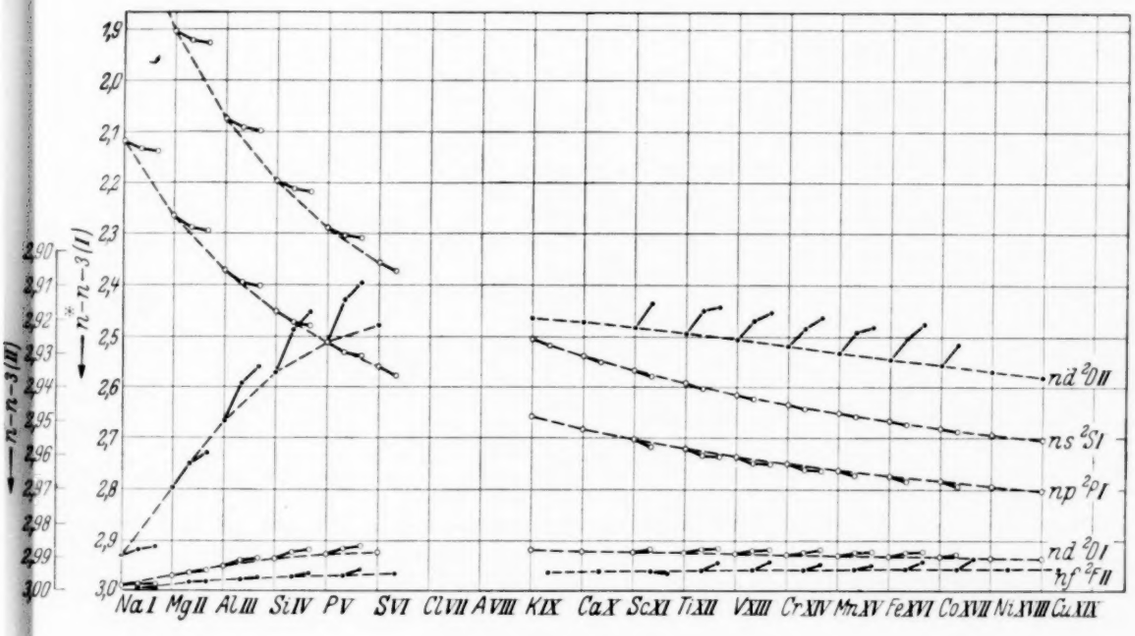



Fig. 4.

In der oben beschriebenen Weise wurden also die relativen Werte sämtlicher Terme festgelegt. Die absoluten Termwerte können dann durch Grenzbestimmung irgendeiner der Rydberg-Serien, z. B. von $3d\,^2D - nf\,^2F$ bestimmt werden. Es zeigt sich jedoch, daß man eine wahrscheinlich sicherere Grundlage der absoluten Termwerte durch Extrapolation des Terms $4f\,^2F_4$ erhält, der für die Spektren Na I bis S VI sicher bestimmt ist und nach Tabelle 9 dem Gesetze von Moseley genau gehorcht[1]). Die

[1]) Die Werte in Tabelle 9 sind für Na I, Mg II und Al III aus Bacher und Goudsmit (l. c.) entnommen; für Si IV aus B. Edlén u. J. Söderqvist, ZS. f. Phys. **87**, 217, 1933; für P V aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von H. A. Robinson, derzeit in Upsala. Für S VI wurde der Wert bei Bacher und Goudsmit in Übereinstimmung mit den neueren Ergebnissen für Si IV und P V etwas korrigiert.

Tabelle 10.

| | K IX | | | Ca X | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ |
| $3s\ ^2S_1$ | 1417.81 | | 2,5039 | 1704.04 | | 2,5377 |
| $4s\ ^2S_1$ | 718.91 | | 3,5162 | 871.21 | | 3,5491 |
| $3p\ ^2P_1$ | 1260.65 | *3.76* | | 1529.83 | *5.08* | |
| $^2P_2$ | 1256.89 | | 2,6593 | 1524.75 | | 2,6827 |
| $3d\ ^2D_2$ | 1043.16 | *0.27* | | 1286.93 | *0.40* | |
| $^2D_3$ | 1042.89 | | 2,9194 | 1286.53 | | 2,9206 |
| $4f\ ^2F_3$ | 557.18 | *0.05* | | 687.93 | *0.08* | |
| $^2F_4$ | 557.13 | | 3,9943 | 687.85 | | 3,9942 |

Tabelle 11. Sc XI.

| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ | | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $3s\ ^2S_1$ | 2015.30 | | 2,5668 | $3d\ ^2D_2$ | 1555,62 | *0.61* | |
| $4s\ ^2S_1$ | 1037,60 | | 3,5773 | $^2D_3$ | 1555,01 | | 2,9221 |
| $3p\ ^2P_1$ | 1824,05 | *6.70* | | $4d\ ^2D_2$ | 866,47 | *0.20* | |
| $^2P_2$ | 1817,35 | | 2,7030 | $^2D_3$ | 866.27 | | 3,9151 |
| $4p\ ^2P_1$ | 963.70 | *2.53* | | $4f\ ^2F_3$ | 832,46 | *0.11* | |
| $^2P_2$ | 961.17 | | 3,7168 | $^2F_4$ | 832,35 | | 3,9941 |

Tabelle 12.

| | Ti XII | | | V XIII | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ |
| $3s\ ^2S_1$ | 2351.53 | | 2,5923 | 2713,13 | | 2,6145 |
| $4s\ ^2S_1$ | 1218.16 | | 3,6017 | 1412,80 | | 3,6231 |
| $3p\ ^2P_1$ | 2143.23 | *8.66* | | 2487,78 | *11.08* | |
| $^2P_2$ | 2134.57 | | 2,7208 | 2476,70 | | 2,7364 |
| $4p\ ^2P_1$ | 1137.20 | *3.34* | | 1324,72 | *4.37* | |
| $^2P_2$ | 1133.86 | | 3,7332 | 1320,35 | | 3,7478 |
| $5p\ ^2P_1$ | 705.71 | *1.49* | | 823.77 | *2.07* | |
| $^2P_2$ | 704.22 | | 4,7370 | 821,70 | | 4,7507 |
| $3d\ ^2D_2$ | 1849.16 | *0.89* | | 2167,63 | *1.23* | |
| $^2D_3$ | 1848,27 | | 2,9240 | 2166,40 | | 2,9258 |
| $4d\ ^2D_2$ | 1030.15 | *0.46* | | 1207,39 | *0.60* | |
| $^2D_3$ | 1029,69 | | 3,9174 | 1206,79 | | 3,9202 |
| $5d\ ^2D_2$ | 654,00 | *0,21* | | 767,08 | *0.31* | |
| $^2D_3$ | 653.79 | | 4,9163 | 766,77 | | 4,9180 |
| $4f\ ^2F_3$ | 990,76 | *0.16* | | —<br>1162,84 | *0,22* | |
| $^2F_4$ | 990,60 | | 3,9940 | 1162,62 | | 3,9939 |
| $5f\ ^2F_3$ | 634.26 | *0.14* | | — | | |
| $^2F_4$ | 634.12 | | 4,9919 | 744,39 | | 4,9914 |
| $6f\ ^2F_4$ | 440,06 | | 5,9924 | — | | |

Tabelle 13.

| | Cr XIV | | | Mn XV | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ |
| $3s\ ^2S_1$ | 3099,63 | | 2,6342 | 3511,21 | | 2,6518 |
| $4s\ ^2S_1$ | 1621,38 | | 3,6422 | 1844,26 | | 3,6589 |
| $3p\ ^2P_1$ | 2857,23 | *13,92* | | 3251,76 | *17,20* | |
| $^2P_2$ | 2843,31 | | 2,7504 | 3234,56 | | 2,7629 |
| $4p\ ^2P_1$ | 1525,45 | *5,37* | | 1740,80 | *6,74* | |
| $^2P_2$ | 1520,08 | | 3,7616 | 1734,06 | | 3,7734 |
| $5p\ ^2P_1$ | 950,34 | *2,73* | | — | | |
| $^2P_2$ | 947,61 | | 4,7642 | — | | |
| $3d\ ^2D_2$ | 2510,72 | *1,71* | | 2878,45 | *2,19* | |
| $^2D_3$ | 2509,01 | | 2,9279 | 2876,26 | | 2,9299 |
| $4d\ ^2D_2$ | 1398,76 | *0,89* | | 1604,86 | *1,12* | |
| $^2D_3$ | 1397,87 | | 3,9226 | 1603,74 | | 3,9237 |
| $5d\ ^2D_2$ | 889,19 | *0,46* | | — | | |
| $^2D_3$ | 888,73 | | 4,9195 | 1019,08 | | 4,9222 |
| $4f\ ^2F_3$ | 1348,70 | *0,29* | | 1548,34 | *0,38* | |
| $^2F_4$ | 1348,41 | | 3,9939 | 1547,96 | | 3,9938 |
| $5f\ ^2F_3$ | 863,25 | *0,17* | | 990,84 | *0,23* | |
| $^2F_4$ | 863,08 | | 4,9920 | 990,61 | | 4,9925 |
| $6f\ ^2F_4$ | 599,26 | | 5,9909 | — | | |

Tabelle 14.

| | Fe XVI | | | Co XVII | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ |
| $3s\ ^2S_1$ | 3947,84 | | 2,6676 | 4410,48 | | 2,6815 |
| $4s\ ^2S_1$ | 2080,98 | | 3,6742 | 2331,57 | | 3,6881 |
| $3p\ ^2P_1$ | 3671,34 | *20,97* | | 4116,93 | *25,38* | |
| $^2P_2$ | 3650,37 | | 2,7741 | 4091,55 | | 2,7841 |
| $4p\ ^2P_1$ | 1969,80 | *8,06* | | 2213,98 | *10,08* | |
| $^2P_2$ | 1961,74 | | 3,7842 | 2203,90 | | 3,7934 |
| $3d\ ^2D_2$ | 3270,91 | *2,84* | | 3688,88 | *3,63* | |
| $^2D_3$ | 3268,07 | | 2,9319 | 3685,25 | | 2,9335 |
| $4d\ ^2D_2$ | 1824,34 | *1,19* | | 2057,83 | *1,57* | |
| $^2D_3$ | 1823,15 | | 3,9254 | 2056,26 | | 3,9272 |
| $5d\ ^2D_2$ | 1160,48 | *0,58* | | — | | |
| $^2D_3$ | 1159,90 | | 4,9213 | — | | |
| $4f\ ^2F_3$ | 1761,77 | *0,50* | | 1988,98 | *0,63* | |
| $^2F_4$ | 1761,27 | | 3,9938 | 1988,35 | | 2,9937 |
| $5f\ ^2F_3$ | 1127,79 | *0,22* | | — | | |
| $^2F_4$ | 1127,57 | | 4,9914 | 1273,40 | | 4,9905 |

Tabelle 15.

| | Ni XVIII | | | Cu XIX | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ | $\nu \cdot 10^{-3}$ | | $n^*$ |
| $3\,s\,^2S_1$ | 4897,4 | | 2,6944 | 5410,0 | | 2,7060 |
| $3\,p\,^2P_1$ | 4586,8 | *30,4* | | 5082,3 | *36,1* | |
| $^2P_2$ | 4556,4 | | 2,7934 | 5046,2 | | 2,8019 |
| $3\,d\,^2D_2$ | 4130,7 | *4,59* | | 4597,7 | *5,80* | |
| $^2D_3$ | 4126,1 | | 2,9355 | 4591,9 | | 2,9372 |
| $4\,f\,^2F_3$ | 2230,0 | *0,80* | | 2484,8 | *0,99* | |
| $^2F_4$ | 2229,2 | | 3,9937 | 2483,8 | | 3,9937 |

Tabelle 16.

| | $\Delta\nu\,(3\,p\,^2P)$ | | | $\Delta\nu\,(3\,d\,^2D)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sqrt[4]{\Delta\nu}$ | | $s$ | $\sqrt[4]{\Delta\nu}$ | | $s$ |
| Na I | 2,04 | *1,05* | 7,45 | | | |
| Mg II | 3,09 | *0,84* | 6,60 | | | |
| Al III | 3,93 | *0,70* | 6,14 | | | |
| Si IV | 4,63 | *0,68* | 5,92 | | | |
| P V | 5,31 | *0,66* | 5,73 | 1,83 | *0,62* | 10,8 |
| S VI | 5,97 | *0,62* | 5,59 | 2,45 | | 10,4 |
| Cl VII | 6,59 | | 5,49 | | *0,53* | |
| A VIII | | *0,62* | | | | |
| K IX | 7,83 | | 5,33 | 4,05 | *0,42* | 9,7 |
| Ca X | 8,44 | *0,61* | 5,27 | 4,47 | *0,50* | 9,7 |
| Sc XI | 9,05 | *0,61* | 5,21 | 4,97 | *0,49* | 9,6 |
| Ti XII | 9,65 | *0,60* | 5,17 | 5,46 | *0,46* | 9,5 |
| V XIII | 10,26 | *0,61* | 5,09 | 5,92 | *0,51* | 9,4 |
| Cr XIV | 10,86 | *0,60* | 5,04 | 6,43 | *0,41* | 9,2 |
| Mn XV | 11,45 | *0,59* | 5,01 | 6,84 | *0,46* | 9,3 |
| Fe XVI | 12,03 | *0,58* | 5,00 | 7,30 | *0,46* | 9,2 |
| Co XVII | 12,62 | *0,59* | 4,97 | 7,76 | *0,47* | 9,2 |
| Ni XVIII | | | | 8,23 | *0,50* | 9,1 |
| Cu XIX | | | | 8,73 | | 9,0 |

derart berechneten Termsysteme für K IX bis Cu XIX sind in Tabelle 10 bis 15 zusammengefaßt. In Fig. 4 sind die effektiven Quantenzahlen $n^*$ für $n = 3$ bis 5 für sämtliche Na I-ähnliche Spektren veranschaulicht. In Tabelle 16 wurden die Werte von $\sqrt[4]{\Delta\nu}$ für $3\,p\,^2P_{1,2}$ und $3\,d\,^2D_{2,3}$ zusammengestellt; die Abschirmungskonstante $s$ wurde aus dem Ausdruck $\Delta\nu = \frac{5{,}82 \cdot (Z - s)^4}{n^3 \cdot l\,(l+1)}$ berechnet. Die in Tabelle 17 angeführten Ioni-

sationspotentiale wurden mit der Konstanten $1{,}2336 \cdot 10^{-4}$ berechnet; außerdem wurde das $\sqrt{\nu}$-Gesetz auf den Grundterm $3\,s\,^2S$ angewandt. Durch Extrapolation von $3\,s\,^2S$ auf 82fach ionisiertes Uran erhält man das Ionisationspotential 11 kV.

Tabelle 17.

| | $3s\,^2S$ / $\sqrt{\nu}$ | | Ionisierungsspannung in Volt |
|---|---|---|---|
| Na I | 203,6 | *144,6* | 5,113 |
| Mg II | 348,2 | *130,8* | 14,960 |
| Al III | 479,0 | *124,4* | 28,304 |
| Si IV | 603,4 | *120,8* | 44,915 |
| P V | 724,2 | *118,5* | 64,698 |
| S VI | 842,7 | | 87,609 |
| Cl VII | | *116,0* | |
| A VIII | | | |
| K IX | 1190,7 | | 174,90 |
| Ca X | 1305,4 | *114,7* | 210,21 |
| Sc XI | 1419,6 | *114,2* | 248,61 |
| Ti XII | 1533,5 | *113,9* | 290,08 |
| V XIII | 1647,1 | *113,6* | 334,69 |
| Cr XIV | 1760,6 | *113,5* | 382,37 |
| Mn XV | 1873,8 | *113,2* | 433,14 |
| Fe XVI | 1986,9 | *113,1* | 487,01 |
| Co XVII | 2100,1 | *113,2* | 544,08 |
| Ni XVIII | 2213,0 | *112,9* | 604,1 |
| Cu XIX | 2325,9 | *112,9* | 667,4 |

*Upsala*, Physikalisches Institut der Universität, im März 1936.

# Bemerkungen über die Spektralintensitäten im fernen Ultraviolett und Schätzung von Temperaturen und Drucken im Vakuumfunken.

Von **Howard A. Robinson,** derzeit in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1936.)

Der Umstand, daß im Gebiet längerer Wellenlängen Übergänge mit dem Grundzustand bei höheren Ionisationszuständen ausbleiben, wird mit Rücksicht auf die $\nu^4$-Korrektion von Einstein erörtert und qualitativ erklärt. Aus Schätzungen der Wärme in Vakuumfunken ergibt sich, daß Temperaturen bis 500000 K° erreicht werden. Die Saha-Russellsche Theorie der Wärmeionisation von Sternspektren wird versuchsweise angewandt. Dabei ergibt sich, daß bei einer Vakuumfunkenentladung höchstens zwei Ionisationszustände gleichzeitig auftreten und daß (Elektronen-) Drucke bis $\sim 10^7$ Atmosphären erreicht werden. Das Fehlen von Bogenlinien und Linien des ersten Funkenspektrums im Spektrum des Vakuumfunkens wird qualitativ erklärt.

*A. Einfluß der $\nu^4$-Korrektion auf Spektralintensitäten im Schumann-Gebiet.* In einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Edlén über die Na I-ähnlichen Spektren der Elemente der ersten großen Periode wurde gezeigt, daß im Vakuumfunken Ionen höher ionisierter Elemente auftreten als man früher angenommen hatte. Der Befund von Edlén wurde durch die erhöhte Lichtstärke des Siegbahnschen Spektrographen ermöglicht; nichtsdestoweniger bleibt die Tatsache unaufgeklärt, daß gewisse Linien derselben Ionen, die im Gebiete bedeutend größerer Wellenlängen und somit in einem bedeutend leichter zugänglichen Teil des Spektrums auftreten sollten, bisher nicht beobachtet worden sind. Im Falle der Na I-ähnlichen Ionen wären beispielsweise die ersten Linien der Hauptserie bei den isoelektronischen Spektren Sc XI bis Cu XIX ungefähr zwischen 500 und 300 Å zu erwarten. Da solche Linien in allen Spektren normalerweise sehr intensiv sind, führte ihr Fehlen im genannten Falle zu der Annahme, daß im Vakuumfunken keine derartig hoch ionisierten Ionen erregt werden. Aus Edléns Arbeit ergibt sich nun, daß im Vakuumfunken die zweiten und noch höheren Linien der Hauptserie sowie auch der scharfen und diffusen Nebenserien, und zwar mit beträchtlichen Intensitäten erregt werden, während die ersten Linien der Hauptserie fast ausnahmslos fehlen. Aus kürzlich ausgeführten, noch nicht veröffentlichten eigenen Untersuchungen über die Phosphorspektren (P VI bis P XIII) ergibt sich ferner, daß auch andere Übergänge, wie beispielsweise gewisse $P - P'$-Multiplette, die normalerweise im Vergleich zu anderen Linien desselben Spektrums sehr intensiv sind, beim Übergang

zu höheren Ionisationsstufen allmählich bedeutend schwächer werden. Dieser Effekt muß von den angewandten Spektrographen weitgehend unabhängig sein, da Linien niedriger Ionisationsstufen in dem für die beiden Spektrographen gemeinsamen Gebiet gleiche relative Intensität haben.

Die genannte Erscheinung ist auch von anderen Forschern beobachtet worden. In seiner Untersuchung über Na IV bis Si VIII konnte Söderqvist[1]) die niedrigen Quintettübergänge, die er als starke Linien erwartete, nicht auffinden. Diese Übergänge sind jedoch bei ziemlich hohen Wellenlängenwerten zu erwarten (2000 bis 1300 Å): die übrigen Linien dieses Spektrums liegen bei 300 bis 50 Å. — Auch bei Röntgenspektren tritt diese Eigentümlichkeit auf. Die Übergänge, welche wie gewisse $L$-Linien im Gebiete größerer Wellenlängen liegen, sind gewöhnlich sehr schwach und konnten bisher vielfach nicht aufgefunden werden. Die Übergänge mit den Grund- oder Metastabiltermen, welche dem Gesetz der irregulären Dublette (konstante erste Differenz) gehorchen, scheinen wenigstens im Vergleich zu den Übergängen mit den Grundtermen, welche dem Gesetz konstanter zweiter Differenz gehorchen, bei zunehmendem Ionisationsgrad allmählicher schwächer zu werden. Der Umstand, daß Linien hoher Ionisationsgrade früher nicht gefunden worden sind, ist also darauf zurückzuführen, daß man sie in falschen Spektralgebieten gesucht hat. In einem Spektrographen, der Wellenlängen bis hinab zu 40 Å registriert, geben die hohen Ionisationszustände bei Verwendung einer so kräftigen Vakuumfunkenausrüstung, wie die am Physikalischen Institut in Upsala angewandte, im allgemeinen verhältnismäßig intensive Linien. Der Grund dieser besonderen Intensitätsverhältnisse ist in der in der allgemeinen Intensitätsgleichung auftretenden $\nu^4$-Korrektion zu suchen.

Das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien gleichen Ionisationsgrades ist gegeben durch die Gleichung

$$\frac{I_{m\to n}}{I_{p\to q}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_m}{kT}}}{e^{-\frac{h\nu_p}{kT}}} \cdot \frac{\nu^4_{m\to n}}{\nu^4_{p\to q}} \cdot \frac{P_{m\to n}}{P_{p\to q}}. \tag{1}$$

Das erste Glied ist der Boltzmannsche Anregungsfaktor, der die effektiven Temperaturen der beiden Anfangszustände $m$ und $p$ enthält. Der zweite Faktor ist die Einsteinsche $\nu^4$-Korrektion. Der dritte Faktor schließt das Intensitätssummenregelverhältnis in sich und hängt vom Quantengewicht $(2J+1)$ des betreffenden Energieniveaus ab. Dieses Verhältnis

[1]) J. Söderqvist, Nova Acta Regiae Soc. Scient. Upsala (4) **9**, Nr. 7, 1934.

ist im folgenden, wo es sich immer nur um das Verhältnis zweier Glieder der Hauptserie handelt, gleich Eins. In Tabelle 1 sind Werte des $\nu^4$-Verhältnisses für verschiedene Elemente in der hier behandelten isoelektronischen Reihe Na I-ähnlicher Ionen zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Element | $\frac{\nu^4_{4p \to 3s}}{\nu^4_{3p \to 3s}}$ | Element | $\frac{\nu^4_{4p \to 3s}}{\nu^4_{3p \to 3s}}$ |
|---|---|---|---|
| P V | 134 | Co XVII | 2330 |
| S VI | 196 | Cu XIX | 3250 [1]) |
| Sc XI | 819 | | |

Der Boltzmann-Faktor muß das $\nu^4$-Verhältnis erniedrigen. Im allgemeinen ist also $\frac{I_{4p \to 3s}}{I_{3p \to 3s}} < \frac{\nu^4_{4p \to 3s}}{\nu^4_{3p \to 3s}}$ und die effektive Temperatur ließe sich berechnen, wenn das Intensitätsverhältnis der Beobachtung zugänglich ist. Dieser Methode hat sich Harrison[2]) bei seiner eingehenden Untersuchung über die Intensitätsverhältnisse im Bogenspektrum von Titan bedient und dabei gute qualitative Übereinstimmung mit den direkten Temperaturmessungen von Nottingham[2]) an einem Lichtbogen erhalten. Ornstein[3]) hat darauf hingewiesen, daß die $\nu^4$-Korrektion nur eine Approximation mit Gültigkeit für verhältnismäßig kleine Frequenzunterschiede ist. Immerhin dürfte es möglich sein, damit wenigstens die Größenordnung der Temperatur zu ermitteln.

Zufolge der außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten sind bisher keine genauen Intensitätsmessungen im Schumann-Gebiet ausgeführt worden. Bei rein qualitativen Intensitätsmessungen an Schumann-Platten habe ich gefunden, daß das Verhältnis $\frac{I_{4p \to 3s}}{I_{3p \to 3s}}$ im P V-Spektrum zwischen ungefähr 0,7 und 1,0 liegt und bei S VI etwa 1,3 erreicht. Die beiden für P V angegebenen Werte beziehen sich auf Spektren, die mit bzw. ohne besondere Selbstinduktion im Entladungskreis aufgenommen wurden. Bei Sc XI hat Edlén ergebnislos nach den Übergängen $3s$—$3p$ gesucht, woraus wir entnehmen können, daß das entsprechende Intensitätsverhältnis wenigstens 20 : 1 betragen muß. Unter der Annahme, daß das

[1]) Der $4p$-Term geschätzt. — [2]) Siehe z. B. G. R. Harrison u. H. Engwicht, Journ. Opt. Soc. Amer. **18**, 299, 1929. — [3]) L. S. Ornstein, Phys. ZS. **28**, 688, 1927.

Verhältnis mit dem Ionisationsgrad linear wächst, können wir also für Co XVII und Cu XIX die Verhältnisse auf etwa 45 : 1 bis 50 : 1 bzw. 60 : 1 bis 100 : 1 schätzen. Damit finden wir die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der effektiven Temperaturen des Vakuumfunkens in dem Augenblick, wo der betreffende Ionisationsgrad am stärksten erregt ist.

Tabelle 2. Effektive Temperatur in $10^{5}$ ° K.

| | $\frac{I_{4p \to 3s}}{I_{3p \to 3s}} = \sigma$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma$ | 1 | 1,3 | 15—20 | 45—50 | 60—100 |
| P V | 0,21 | | | | |
| S VI | | 0,28 | | | |
| Sc XI | | | 1,0—1,1 | | |
| Co XVII | | | | 2,3—2,6 | |
| Cu XIX | | | | | 2,8—3,2 |

*B. Anwendung der Theorie des chemischen Gleichgewichtes auf den Vakuumfunken.* Oszillographische Untersuchungen an ähnlichen Entladungskreisen mit Vakuumfunken, wie die von mir behandelten, werden derzeit von Sanner am Hochspannungsforschungsinstitut zu Upsala ausgeführt. Von seinen noch nicht veröffentlichten Versuchsergebnissen hat mir Herr Sanner folgende Mitteilungen freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Dauer einer einzelnen Schwingung des Funkens bei 40 kV ist ungefähr 3 bis $4 \cdot 10^{-6}$ Sekunden. Dies bedeutet also, daß Spannung und Stromstärke (sowie auch die Temperatur) während einer Dauer von ungefähr $10^{-7}$ Sekunden angenähert konstant sind.

Unter der Annahme, daß die genannte Dauer zur Einstellung chemischen Gleichgewichts zwischen den ionisierten Atomen und den Elektronen hinreicht, können wir auf dieses Problem das Massenwirkungsgesetz anwenden. Dies Gesetz ist schon früher von Saha und Russell[1]) mit gutem Erfolg auf das Problem der Sternspektren angewandt worden. [Die später von Fowler und Milne[2]) eingeführten Modifikationen werden hier nicht berücksichtigt]. Bei Verallgemeinerung des von Russell behandelten Falles aufeinanderfolgender Ionisationen findet man leicht, daß sich aus den Ausdrücken des Massenwirkungsgesetzes für die $N$ Reaktionen ergibt

$$\begin{aligned} X_0 &\rightleftarrows X_1 + e + U_0\,(\text{cal}) \\ &\vdots \quad\quad \vdots \\ X_N &\rightleftarrows X_{N+1} + e + U_N\,(\text{cal}), \end{aligned}$$

[1]) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **55**, 119, 1922. — [2]) Siehe z. B. E. Freundlich, Handbuch der Physik XI, 203, 1926.

wo $X_N$ sich auf ein $N$-fach ionisiertes Ion bezieht; die Gleichung ergibt

$$\frac{K_{N \to N+1}}{K_{N-1 \to N}} = \frac{x_{N+1} \cdot x_{N-1}}{x_N^2}. \tag{2}$$

Durch Einführung der Nernstschen Näherungsformel[1])

$$\log K = -\frac{5039\, I}{T} + \Sigma \nu \cdot 2{,}5 \log T - \Sigma \nu \cdot 6{,}5$$

erhalten wir ferner

$$\log \frac{K_{N \to N+1}}{K_{N-1 \to N}} = -5039 \frac{(I_N - I_{N-1})}{T}. \tag{3}$$

Hier ist $x_N$ die Konzentration der Ionen $N$-ten Ionisationsgrades; $I_N$ ist das entsprechende Ionisationspotential, $K_{N \to N+1}$ die Gleichgewichtskonstante der $N$-ten Reaktion, $U_N$ die bei der Reaktion in Freiheit gesetzte Energie und $\Sigma \nu$ die Änderung der Molzahlen während der Reaktion. Bei niedrigen Ionisationsgraden ist $I_N - I_{N-1} \sim 20$ Volt und $T = 2 \cdot 10^4$ K°, bei höheren Ionisationsgraden ist $I_N - I_{N-1} \sim 100$ Volt und $T = 2 \cdot 10^5$ K°. In beiden Fällen ergibt sich somit

$$\frac{x_{N+1} \cdot x_N}{x_N^2} \backsim 10^{-5} \text{ bis } 10^{-3}.$$

Daraus folgt nun, daß niemals mehr als zwei Ionisationsgrade gleichzeitig im Vakuumfunken auftreten können, da $x_{N+1}$ und $x_{N-1}$ niemals gleichzeitig groß sein können. Das Auftreten von Linien mehrerer verschiedener Ionisationsstufen in einer photographischen Aufnahme eines Vakuumfunkenspektrums ist somit darauf zurückzuführen, daß dabei ein integriertes Bild über alle Schwingungen des Funkens erhalten wird.

Wenn die Werte von $x_N$ bekannt wären, würde es keine Schwierigkeiten bereiten, die Drucke während der Schwingungen des Funkens zu berechnen. Zufolge des gleichzeitigen Auftretens zweier Ionisationsgrade ist es jedoch notwendig, Annahmen über das gegenseitige Verhältnis der Konzentrationen $x_{N-1}$, $x_N$ und $x_{N+1}$ zu machen, was im allgemeinen sehr schwierig ist. Wenn man jedoch annimmt, daß eine gewisse Ionisationsstufe vorherrscht, tritt an Stelle der $N$ Gleichungen, aus denen sich die Beziehung (2) ergibt, eine einzige Gleichung vom Typus

$$X_0 \rightleftharpoons X_N + N \text{ Elektronen} + U.$$

Im Falle des oben betrachteten Kupferspektrums bedeutet dies

$$\mathrm{Cu_I} \rightleftharpoons \mathrm{Cu_{XIX}} + 18 \text{ Elektronen} + U.$$

[1]) Diese Methode wurde zum ersten Male von J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919, bei einem ähnlichen Problem angewandt.

Das Massenwirkungsgesetz gibt dann für diesen Fall ($x_{\mathrm{XIX}} = x$)

$$K_{\mathrm{I-XIX}} = \frac{p_{\mathrm{Cu\ XIX}} \cdot (p_e)^{18}}{p_{\mathrm{Cu\ I}}} = \frac{18^{18} x^{19}}{(1-x)\,(1+18x)^{18}} P^{18},$$

oder nach Einführung der Nernstschen Näherungsformel (bei bekanntem $x$)

$$\log \mathrm{const} + 18 \log P = -\frac{5039\, I}{T} + 18 \cdot 2{,}5 \log T + 18 \cdot 6{,}5.$$

Hier bedeutet $p_N$ die verschiedenen Partialdrucke und $P$ den Gesamtdruck. Diese Approximation ist insofern von Vorteil, als wir nur einen einzigen Wert von $x$ annehmen müssen, welcher Wert außerdem noch innerhalb der Grenzen 0,99 und 1,0 liegen muß. In Tabelle 3 sind nach dieser Methode berechnete Werte von Drucken für verschiedene Reaktionen dieser Art zusammengestellt.

Tabelle 3.

| | $x$ | $K$ | $P$ (in Atmosphären) |
|---|---|---|---|
| Cu XIX . . . . . | 0,99 | $37 \cdot 1$ $P^{18}$ | $10^{6,5}$ |
| $T = 300\,000^0$ K . . . . | 0,999 | 381 $P^{18}$ | $10^{6,47}$ |
| I. P. = 667 Volt . . . . | 0,9999 | 3800 $P^{18}$ | $10^{6,40}$ |
| S VI . . . . . | 0,99 | $39 \cdot 5$ $P^5$ | $10^{1,2}$ |
| $T = 28\,000^0$ K . . . . . | 0,999 | 402 $P^5$ | $10^{1,0}$ |
| I. P. = 87,6 Volt . . . . | 0,9999 | 4020 $P^5$ | $10^{0,8}$ |
| P III . . . . . | 0,99 | $42 \cdot 7$ $P^2$ | $10^{-1,9}$ |
| $T = 15\,000^0$ K . . . . . | 0,999 | $444 \cdot 3$ $P^2$ | $10^{-2,4}$ |
| I. P. = 30 Volt . . . . . | 0,9999 | 4444 $P^2$ | $10^{-2,9}$ |

Bei ähnlichen Berechnungen für Cr XV[1]) ergeben sich Drucke zwischen $10^{6,6}$ und $10^{6,5}$ Atm. Die Theorie des chemischen Gleichgewichts scheint daher notwendigerweise zu der Annahme zu führen, daß in einem einzigen Vakuumfunken, der aus ungefähr 20 Schwingungen besteht, Drucke zwischen $10^{-3}$ und $10^7$ Atm. auftreten.

Es sei betont, daß es sich hier zunächst nur darum handelt, auf eine Methode hinzuweisen, welche in Zukunft bei Studien der Vakuumfunkenentladung von Nutzen sein kann. Die in Abschnitt B gemachte Annahme, daß sich chemisches Gleichgewicht einstellt, kann mehrfach angefochten werden. Immerhin scheint sich zu ergeben, daß zwar die Intensität einzelner Linien, die von ähnlichen Elektronensprüngen wie $3\,p - 3\,d$ stammen, in benachbarten Ionisationsstufen desselben Elements verschieden ist, daß aber die Intensitätssumme aller Multipel, die von diesem Elektronensprung

[1]) Das bisher höchstens erregte (I. P. $\sim$ 1006 Volt) Spektrum. B. Edlén u. F. Tyrén, Upsala, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse.

stammen, konstant ist. Es ist schwer zu verstehen, wie dies möglich wäre, wenn keine Beziehungen, wie die sich aus Gleichung (3) ergebenden gelten würden. Die sich ergebende Verallgemeinerung scheint keineswegs widersinnig zu sein; die Frage kann jedoch erst nach gründlichen Untersuchungen der Intensitätsbeziehungen im Schumann-Gebiet endgültig gelöst werden.

Der bei Beginn der Funkenentladung auftretende hohe Druck muß einen ausgeprägten Einfluß auf die natürliche Breite der Linien ausüben. Da eine Linienverbreiterung durch Druck eine Veränderung des $\nu$-Wertes der Linie darstellt, müssen Linien unter 100 Å in ihrem Aussehen bedeutend weniger beeinflußt werden als Linien im Gebiete größerer Wellenlängen; ein Druck, der beispielsweise eine Linie bei 5000 Å um 100 Å verbreitert, wird eine Linie bei 50 Å nur um 0,01 Å und eine solche bei 500 Å um 1 Å verbreitern. Eine so beträchtliche Verbreiterung der Linie bei 500 Å strebt das beobachtete Intensitätsverhältnis in demselben Sinne zu verändern wie die $\nu^4$-Korrektion, da es denkbar ist, daß die Linie so diffus wird, daß sie mit dem kontinuierlichen Hintergrund zusammenfließt. Ein solcher Effekt liegt in Wirklichkeit sicher vor, da die Linien im Gebiete größerer Wellenlängen von dem im Abschnitt A behandelten Typus gewöhnlich verhältnismäßig breit sind. Der schließliche Effekt davon wird eine Erniedrigung des Intensitätsverhältnisses sein und daher auch eine geringfügige Erniedrigung des berechneten Wertes der Temperatur und des Druckes.

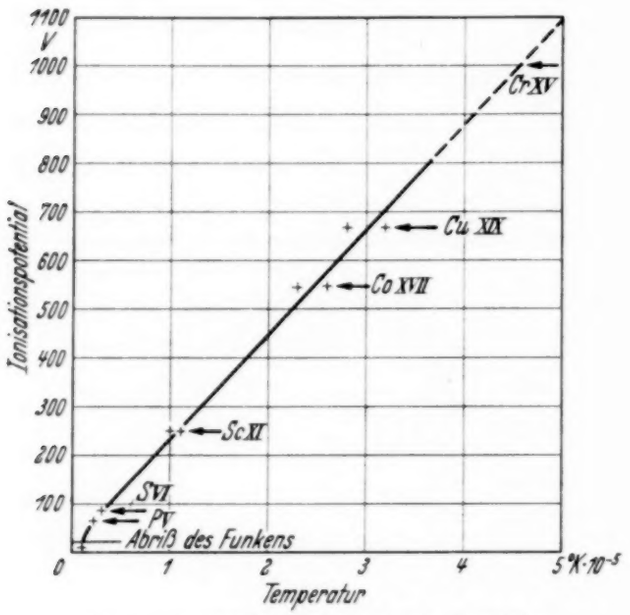



Fig. 1. Ionisationspotential als Funktion der Temperatur.

Folgende Verallgemeinerungen sind möglich:

1. Aus den Oszillogrammen von Sanner ergibt sich, daß die Amplitude der Schwingungen zufolge der Dämpfung während ungefähr 20 Schwingungen allmählich abnimmt. Gegen Ende der 20. Schwingung fällt dann die Amplitude plötzlich auf Null ab und der Funken erlischt. Es scheint, daß dieser Abriß des Funkens angenähert bei einer Temperatur von 15000 bis 17000° K erfolgt. Das Fehlen von Bogen- und ersten Funkenspektrumlinien ist daher verständlich. Die Temperatur ist niemals hinreichend lange genügend

niedrig, um das Auftreten dieser Spektren zu ermöglichen. Wenn der Entladungskreis keine Selbstinduktion enthält, werden Spektren mit kleineren Ionisationspotentialen als 25 bis 30 Volt sehr schwach. Spektren mit Ionisationspotentialen unter 20 Volt bleiben vollständig aus.

2. Temperatur und Druck sind bei hohen Stromstärken hoch und bei geringen Stromstärken niedriger. Der Vakuumfunken hat eine Dauer von ungefähr $10^{-5}$ Sekunden. Während dieser Zeit wird die Temperatur im Verhältnis 1 : 25 und der Druck im Verhältnis ungefähr $1 : 10^{10}$ erniedrigt.

Ich benutze die Gelegenheit, Herrn Prof. M. Siegbahn auch hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er meiner Arbeit zuteil werden ließ, und für sein Entgegenkommen, die Ergebnisse mit mir zu erörtern. Herr Privatdozent B. Edlén hat mich aus seinen reichen Erfahrungen über diesen Vakuumfunken schöpfen lassen. Ich bin ihm zu größtem Dank verbunden für zahlreiche Anregungen und für die bereitwillige Überlassung zahlreicher nicht veröffentlichter Resultate. Die vorliegende Arbeit wurde während meines Aufenthalts in Upsala als *Irving Langmuir Fellow* der American Scandinavian Foundation ausgeführt.

*Upsala*, Physikalisches Institut der Universität, im März 1936.

# Zur Kenntnis der Bandenspektren von CaF und CaCl.

Von **K.-H. Hellwege** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1936.)

Es wurden die im Sichtbaren liegenden Bandensysteme von CaF und CaCl in Absorption und Lichtbogenemission mit dem 6 m-Gitter und im Temperaturleuchten bei 1300° C mit kleiner Dispersion neu aufgenommen. Insbesondere wurde die Frage eines von Walters und Barratt behaupteten ungewöhnlichen Fremdgaseinflusses nachgeprüft, der sich als nicht vorhanden erwies. Weiter wurde in beiden Spektren eine Prädissoziationsgrenze festgestellt, und schließlich konnten einige strittige Einzelheiten geklärt werden.

## *§ 1.*

Die Bandenspektren der gasförmigen Erdalkalisubhalogenide sind bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen[1]), da diese Molekeln als chemisch unabgesättigte Verbindungen, die, wie die Absorptionsaufnahmen zeigen, *nicht nur vorübergehend* existieren, für die Kenntnis vieler chemischer Fragen von besonderer Bedeutung sind. Da aber hinsichtlich einiger prinzipiell wichtiger Einzelheiten in den Spektren von CaF und CaCl widerspruchsvolle Angaben bestehen, wurden diese Banden mit dem 6 m-Gitter des hiesigen Instituts nochmals neu aufgenommen. Zu den zu klärenden Fragen gehört vor allem eine Bemerkung von Walters und Barratt[2]) über einen ganz unerwartet großen Einfluß von Fremdgasen auf die Struktur der bei $\lambda = 5292$ Å beginnenden Bandengruppe des CaF in Absorption. Ein solcher ungewöhnlicher Einfluß wäre an sich deshalb denkbar, weil man bei der CaF- und CaCl-Molekel als unabgesättigter Verbindung eine besonders große Reaktionsfähigkeit erwarten kann.

## *§ 2. Experimentelle Ausführung.*

*a) Absorption.* Zur Erzeugung der Spektren in Absorption wurde die Methode von Walters und Barratt (l. c.) benutzt, d. h. es wurde jeweils das dreiatomige Calciumhalogenid mit Calcium im Überschuß in einen elektrischen Vakuumofen gebracht und auf etwa 1300° C erhitzt. Der Ofen bestand aus einem Gewinderohr aus Pythagorasmasse, das im mittleren Teil die Heizspirale aus Megapyrdraht trug. An den Enden wurden Dosen aufgekittet, die die Quarzfenster trugen. Diese mußten vor der Belichtung beim Hochheizen vor den aus dem Ofeninnern herausdestillierenden Dämpfen

---

[1]) Literatur siehe bei H. Sponer, Molekülspektren. Berlin 1935. — [2]) O. H. Walters u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 120, 1928.

geschützt werden. Das geschah durch magnetisch bewegte Eisentüren. Die Kittstellen wurden durch strömendes Wasser gekühlt. Ein sich durch den ganzen Ofen erstreckendes Nickelrohr verhinderte die direkte Berührung des geschmolzenen Calciums mit der Pythagorasmasse. Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Zeisssche Bogenlampe, die mit 5 Amp. brannte.

*b) Thermische Anregung.* Bei der benutzten Temperatur von 1300° C leuchteten die Dämpfe im Ofen so stark, daß ihr thermisch angeregtes Spektrum mit einem kleinen Zeissschen Spektrographen (Lichtstärke 1 : 3,5, Dispersion bei 6000 Å etwa 150 Å/mm) bequem photographiert werden konnte. Dies Temperaturleuchten ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden.

*c) Emission im Lichtbogen.* Zum Vergleich wurden die Spektren auch im Bogen erzeugt. Dazu wurde ein Gemisch von $CaF_2$ bzw. entwässertem $CaCl_2$ mit Kohlenstaub in ausgebohrte Kohlen eingefüllt. In einem zwischen diesen Kohlen mit 5 Amp. brennenden Bogen erscheinen die Banden ohne Zusatz von Ca, und zwar im wesentlichen nicht im Kern, sondern im Mantel des Bogens. Der Bogen brannte frei in der Zimmeratmosphäre.

Die Absorptions- und Bogenaufnahmen wurden in der 1. Ordnung (Dispersion etwa 1,97 Å/mm) des 6 m-Gitters auf Agfa-Isopan-Superspezial-Platten gemacht.

## *§ 3. Ergebnisse.*

a) In Absorption erscheinen beide Spektren bei etwa 900 bis 1000° C. Bei 1300° C wurde durch die in dem Ofen zur Verfügung stehende absorbierende Schichtdicke in den intensivsten Banden das Licht vollständig absorbiert, so daß bei den höchsten benutzten Temperaturen die intensiveren Kanten gar nicht mehr beobachtet werden konnten (Fig. 1 rechts). Dafür traten mehr schwächere Kanten hervor, als bisher in Absorption beobachtet wurden. Da mit steigender Temperatur keine neuen Bandensysteme auftreten, vielmehr die Intensitätsverhältnisse aller Banden ungefähr gleich bleiben, folgt, daß beide im Sichtbaren liegenden Bandensysteme vom Grundzustand ausgehen. Das zeigt auch das Erscheinen der Banden im reinen Temperaturleuchten bei 1300°. Alle sichtbaren Bandengruppen werden mit größenordnungsmäßig derselben Intensität ausgestrahlt. Der von Asundi[1]) gemachte Versuch, die CaCl-Banden bei $\lambda = 5934$ Å statt einem Übergang zum Grundzustand einem Übergang zwischen zwei Termen zuzuordnen, von denen der eine 2,1 und der andere 4,2 Volt über dem Grundzustand liegt,

[1]) R. K. Asundi, Proc. Ind. Acad. **1**, 830, 1935; H. Sponer, Molekülspektren, Bd. II, S. 473.

ist also sicher unzulässig. Denn im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1300° C ist die statistische Besetzungszahl eines 4,2 Volt über dem Grundzustand liegenden Niveaus um den Faktor $10^{6,5}$ kleiner als die eines 2,1 Volt über dem Grundzustand liegenden.

b) Wie schon im § 1 bemerkt wurde, verdient besondere Aufmerksamkeit die bei $\lambda = 5292$ Å beginnende Bandengruppe $\Delta v = 0$ des $2\,^2\Sigma - 1\,^2\Sigma$-Überganges von CaF. Man beobachtet im Lichtbogen etwa 20 scharfe, nach Rot abschattierte Kanten, die alle verdoppelt sind. In Absorption dagegen ist von diesen Kantenpaaren nur das erste mit geringer Intensität ausgebildet, und es schließt sich an der langwelligen Seite ein ausgeprägtes System von feinen und sehr eng aneinanderliegenden Absorptionslinien an, die auf diese Kanten zulaufen. Da nach unseren Aufnahmen in Übereinstimmung mit Harvey[1]) jeder in Absorption beobachteten Linie auch eine Emissionslinie entspricht, handelt es sich um die sich überlagernden Rotationsstrukturen der durch die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernrotation verdoppelten (0—0)-Bande. Daß diese Struktur in Emission durch die auf die (0—0)-Bande folgenden Banden nicht völlig verdeckt wird, liegt an deren relativ geringer Intensität. Nun haben Walters und Barratt (l. c.) einen Einfluß von Fremdgasen auf die Rotationsstruktur in Absorption beschrieben. Bei Zusatz von Argon oder Wasserstoff in ganz geringen Mengen sollte die Rotationsstruktur in ein Kontinuum verschmelzen, das bei $\lambda = 5303$ Å ein Minimum aufweist. Auf Grund dieser Beobachtung wird von Walters und Barratt vermutet, daß auch das andersartige Aussehen der Banden im Bogen nicht auf dem Temperaturunterschied, sondern auf Druckeffekten beruht. Die beschriebene Erscheinung konnte von uns trotz großer Variation der benutzten Fremdgasdrucke nicht beobachtet werden.

Die Hauptschwierigkeit bei den Aufnahmen ohne Fremdgasatmosphäre ergab die Destillation der Dämpfe auf die Fenster. Es wurde deshalb zunächst auf etwa $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg evakuiert und dann unter dauerndem Pumpen und bei verdeckten Fenstern sehr langsam auf etwa 1000° C hochgeheizt. Der Ofen wurde erst beim Beginn der Belichtung von der Vakuumapparatur abgeschlossen. Auf diese Weise wurde die bestmögliche Reinigung der Ofenatmosphäre von Fremdgasen erreicht. Allerdings konnte so nur eine geringe absorbierende Schichtdicke aufrechterhalten werden. Bei den ersten Aufnahmen war der Druck nach dem Abkühlen auf nicht mehr als $10^{-3}$ mm Hg gestiegen. Nach längerem Gebrauch hatte das Ofenmaterial diese ausgezeichnete Dichtigkeit nicht mehr. Die Vergleichsaufnahmen wurden in

[1]) A. Harvey, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 336, 1931.

Atmosphären von Stickstoff, Argon und Wasserstoff bei Drucken von 2 bis 100 mm Hg (gemessen bei Zimmertemperatur) gemacht. Bei diesen Drucken beschlugen die Fenster fast gar nicht. Die absorbierende Schichtdicke war erheblich größer als bei den Aufnahmen ohne Fremdgas, die Absorption also stärker. Das ist der einzige von uns beobachtete Einfluß einer Fremdgasatmosphäre. Die Absorptionslinien liegen so eng aneinander, daß sie bei der von Walters und Barratt benutzten Dispersion von 5 Å/mm nicht mehr getrennt werden konnten, wenn bei größerer absorbierender Schichtdicke auch die schwächeren Linien deutlich hervortraten. Es wurde so ein Kontinuum vorgetäuscht, das nach unseren Aufnahmen einwandfrei nicht vorhanden ist. Fremdgase verändern die Spektren von CaF und CaCl nicht. Beide Moleküle sind wesentlich stabiler, als man zunächst annehmen würde. Unsere Versuche befinden sich also in Übereinstimmung mit der Vorstellung von Harvey (l. c.), daß die Kanten erst bei hohen und von Kante zu Kante in der Gruppe noch wachsenden Rotationsquantenzahlen erreicht werden. Es ist also verständlich, daß die höheren Kanten erst bei der höheren Temperatur des Bogens erscheinen.

c) Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei großen absorbierenden Schichtdicken die Bande $\lambda = 6389$ Å des CaH mit allen bei Hulthén[1]) angegebenen Linien mit großer Deutlichkeit erscheint. Die Banden dieses Moleküls sind vor unseren Aufnahmen erst in jüngster Zeit in Absorption erhalten worden[2]), während man früher annahm, daß die CaH-Molekel nicht frei existiere. Die Bande $\lambda = 6389$ Å wurde von uns schon beobachtet, ehe der Ofen mit einer Wasserstoffatmosphäre in Berührung gekommen war. Zu ihrer intensiven Ausbildung genügten also die kleinen, wohl mit dem Ca als Verunreinigung in den Ofen geratenen Wasserstoffmengen.

d) Dank der großen absorbierenden Schichtdicke konnten von der Bandengruppe bei $\lambda = 5934$ Å des CaCl in Absorption nicht nur sämtliche in der Emission des Bogens erscheinenden Kanten beobachtet werden, sondern anschließend noch vier weitere, die aber diffus sind. Die letzte scharfe Kante ist in Absorption und Emission die Kante $v' = v'' = 15$. In Emission schließen sich nur noch zwei diffuse Banden rasch abnehmender Intensität an. Die zunächst nahe liegende Erklärung, daß es sich hier um dieselbe Erscheinung handelt, die oben beim CaF beschrieben wurde, versagt aus zwei Gründen. 1. Bei der höheren Bogentemperatur müßten mehr scharfe Kanten angeregt sein als in Absorption. Es ist aber in beiden Fällen

[1]) E. Hulthén, Phys. Rev. (2) **29**, 97, 1927. — [2]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **95**, 574, 1935.

die 15. die letzte scharfe Kante. 2. Falls in Absorption die Kanten deswegen fehlen, weil sie von den bei der Beobachtungstemperatur angeregten Rotationslinien nicht mehr erreicht werden, müßte alle Energie *vor* der aus den vorhergehenden Kanten folgenden hypothetischen Lage der 16. Kante absorbiert werden. Die Fig. 1 gibt eine Photometerkurve, in der die Lage

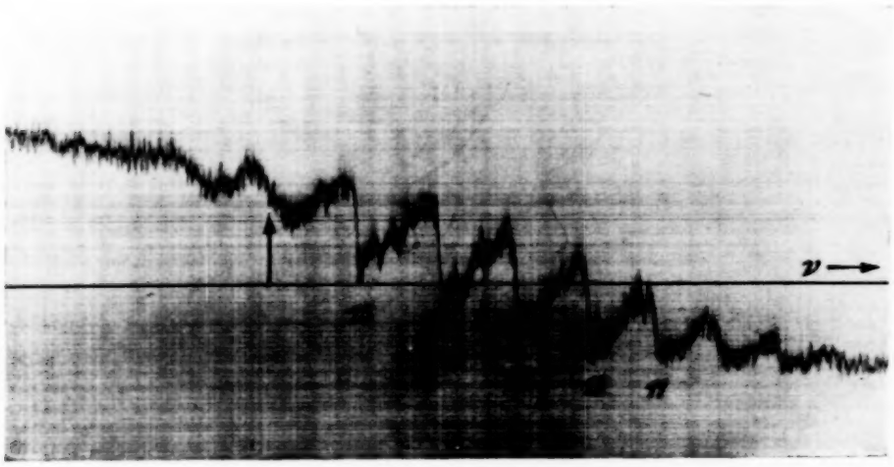



Fig. 1. CaCl, Absorption. Alle drei reproduzierten Photometerkurven geben als Abszisse Frequenzen und als Ordinate die Schwärzung der photographischen Platte.

der Kante durch einen Pfeil angedeutet ist. Man sieht eine deutliche Absorption *hinter* dieser Stelle. Die beiden angeführten Gründe und das völlig diffuse Aussehen der letzten Banden lassen auf einen Zerfall des Moleküls durch Prädissoziation schließen. Der störende Term geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus demselben Atomzustand hervor wie der Grundzustand des Moleküls. Die Berechnung der Dissoziationsarbeiten nach der Extrapolationsmethode von Birge und Sponer ist in dem vorliegenden Fall allerdings sehr unzuverlässig. Denn da die Kanten einen großen und obendrein variablen Abstand von den nicht meßbaren Nullinien haben, erhält man aus den Übergängen zwischen dem untersten und den verschiedenen angeregten Zuständen jeweils andere Daten auch für den Grundzustand. Die Werte für die Dissoziationsenergie streuen also[1]). Am saubersten meßbar ist bei CaCl gerade das Bandensystem des $2\,^2\Sigma - 1\,^2\Sigma$-Überganges, dessen oberer Term prädissoziiert. Die aus diesem Übergang berechneten Daten geben eine Dissoziationsenergie des Grundzustandes von $D_e'' = 23400\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das letzte scharfe Schwingungsniveau ($v' = 15$) des oberen Termes liegt bei $22250\,\mathrm{cm}^{-1}$. Zur Berechnung wurden die Werte von Asundi (l. c.) unter Vernachlässigung des kubischen Gliedes benutzt. Da diese Werte aus den

[1]) R. K. Asundi, l. c.; A. E. Parker, Phys. Rev. (2) **47**, 349, 1935.

Kanten und nicht aus den Nullinien hergeleitet sind, haben sie nur relativen Wert. Doch ist wohl sicher, daß der störende und der Grundterm demselben Atomzustand entsprechen. Da der prädissoziierende Term ein $^2\Sigma$-Term ist, ist der störende wahrscheinlich ein $^2\Sigma$- oder $^2\Pi$-Term.

Ein plötzliches Abbrechen einer Bandengruppe ist auch beim CaF schon von verschiedenen Forschern beobachtet worden[1]). Es handelt sich

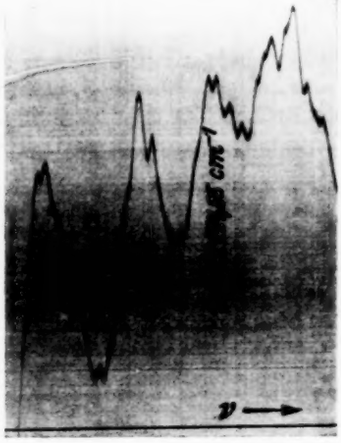



Fig. 2. CaF, Emission.

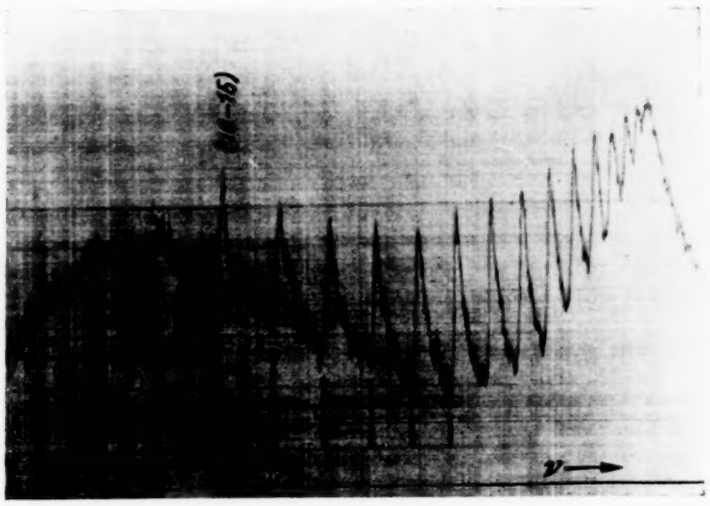



Fig. 3. CaF, Emission.

um die $Q$-Kanten der ($\Delta v = +1$)-Banden des $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$-Überganges bei $\lambda = 5830$ Å. Die Fig. 2 gibt eine die Lineardimensionen der Platte 40fach vergrößernde Photometerkurve der ersten Kanten dieser Bandengruppe. Nach der Johnsonschen Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen soll die Bande $\nu = 17144{,}65\ \mathrm{cm}^{-1}$ die (5—4)-Bande sein, d. h. rechts von ihr sollen vier Banden dicht aufeinanderfallen. Aus der Photometerkurve geht einwandfrei hervor, daß nur zwei vorhanden sind. Das lehrt auch der Augenschein beim Betrachten der Platte. Die Johnsonschen Quantenzahlen sind also um zwei zu erniedrigen. Dann ist die (16—15)-Bande die letzte, die im Bogen noch eine scharfe Kante zeigt. Die drei folgenden Banden sind auf einer gut belichteten Platte noch sichtbar. Sie nehmen an Intensität sehr schnell ab und werden immer diffuser. Das zeigt die Photometerkurve in Fig. 3. Nach Harvey (l. c.) sollen von der (17—16)-Bande an die zur Bildung der Kante nötigen hohen Rotationszustände bei der Temperatur des Bogens nicht mehr angeregt sein. Wenn diese Erklärung richtig wäre, müßte wieder die in der (17—16)-Bande emittierte Energie *vor* der aus den

[1]) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 161, 1929; A. Harvey, l. c.

vorhergehenden Kanten folgenden Lage ihrer Kante emittiert werden. In Fig. 3 sind die Stellen, an denen hinter den Kanten die Schwärzung ein Minimum erreicht, durch vertikale Striche markiert. Man sieht deutlich, daß in der (17—16)-Bande noch hinter der hieraus folgenden, ebenfalls durch einen Strich bezeichneten Kantenlage emittiert wird. Trägt man ferner die Abstände zwischen dem $n$-ten und dem $(n-1)$-ten Maximum der Photometerkurve über $n$ auf (Fig. 4), so sieht man, daß schon die Lage der letzten scharfen Kante gestört ist. Zur Kontrolle kann man die bei Johnson (l. c.) angegebenen Frequenzen der Kanten heranziehen und ihre Differenzen ebenfalls über $n$ auftragen. Es ergibt sich auch daraus eine Störung in der Lage der letzten scharfen Kante. Es liegt also hier beim CaF ebenfalls Prädissoziation in einen störenden Term vor. In Absorption konnten die höheren Banden dieser Gruppe leider nicht erhalten werden. Die Berechnung der Dissoziationsenergie ist hier etwas günstiger als beim CaCl. Die Johnson-

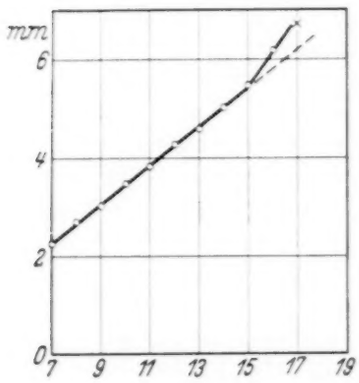



Fig. 4. Kantenabstände, aufgetragen über einer Laufzahl.

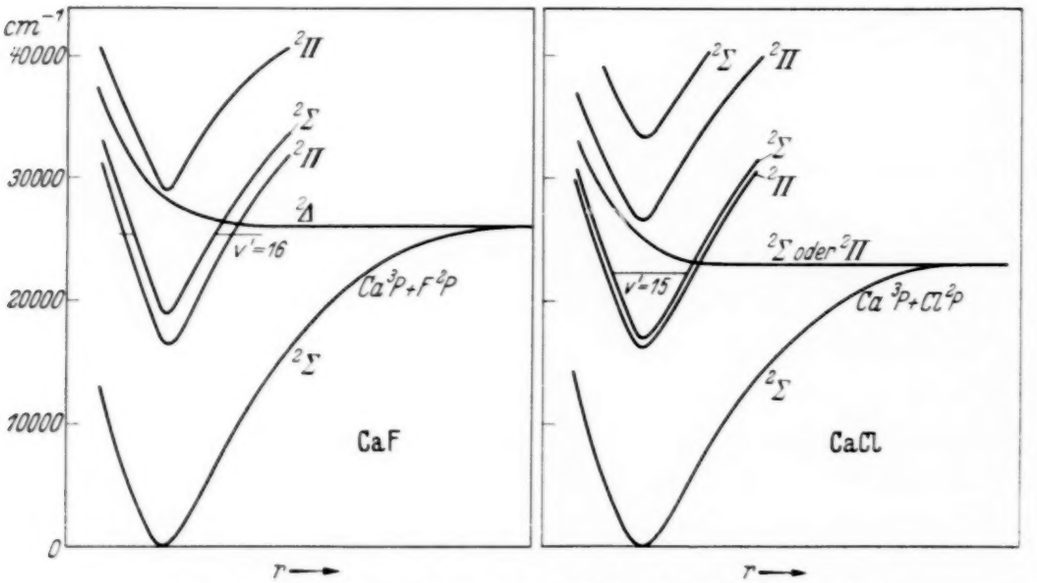



Fig. 5. Die Potentialkurven von CaF und CaCl, schematisch.

schen Formeln sind zu korrigieren, da seine Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen außer dem oben erwähnten noch andere Fehler enthält, auf die Harvey (l. c.) hingewiesen hat. Wir haben unter Benutzung der Johnsonschen Meßwerte und der richtigen Quantenzahlen unter Verzicht auf die Methode der kleinsten Quadrate für alle im Sichtbaren liegenden

Übergänge zweigliedrige Schwingungsformeln aufgestellt. Die erhaltenen Werte der Konstanten stimmen mit denen bei Sponer (l. c.) und Jevons[1]) gut überein. Nach der Formel, die gerade die Bandengruppe darstellt, in der die Prädissoziation beobachtet wird, hat der obere Term bei $v' = 16$ (letztes scharfes Schwingungsniveau) eine Höhe von 25445 $cm^{-1}$, während die Dissoziationsenergie des Grundzustandes sich zu $D_e'' = 26330\ cm^{-1}$ ergibt. Aus den $Q$-Kanten des Überganges $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$ ergibt sich der Wert $D_e'' = 28100\ cm^{-1}$, und aus den $P$-Kanten des Überganges $^2\Pi_{1/2} - {}^2\Sigma$ folgt $D_e'' = 26430\ cm^{-1}$. Auch hier entspricht also der störende Term demselben Atomzustand wie der Grundterm des Moleküls[2]). Da der gestörte Term ein $^2\Pi$-Term ist, wird der störende wahrscheinlich ein $^2\Delta$-Term sein. Denn der ebenfalls durchstoßene $2\,{}^2\Sigma$-Term wird nicht gestört.

Nach den bisher in der Literatur vorliegenden Daten ist es sehr wahrscheinlich, daß der Grundzustand sowohl beim CaF wie beim CaCl dem $^3P$-Zustand des Ca-Atoms entspricht. In beiden Fällen befindet sich das Halogenatom im $^2P$-Grundzustand. Die oben vorgeschlagenen störenden Terme sind also theoretisch durchaus möglich. In Fig. 5 sind die Terme von CaF und CaCl schematisch gezeichnet. Weitergehende Schlüsse, wie sie Samuel und Lessheim[3]) aus den berechneten Werten der Dissoziationsenergien über die Bindung der Erdalkalisubhalogenide ziehen, erscheinen wegen der Unsicherheit dieser Werte sehr gewagt. Die das CaF betreffenden Schlüsse sind speziell schon wegen der Fehler in der von den Verfassern benutzten Johnsonschen Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen unsicher.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. G. Joos für die Anregung und die ständige hilfsbereite Förderung dieser Arbeit herzlich zu danken.

*Göttingen*, II. Physikalisches Institut der Universität, 31. März 1936.

[1]) W. Jevons, Report on Band-Spectra, 1932. — [2]) Auf die Übereinstimmung zwischen der Energie der Abbruchstelle im oberen Term und der Dissoziationsenergie des Grundterms hat schon Johnson, l. c., hingewiesen. — [3]) H. Lessheim u. R. Samuel, ZS. f. Phys. **84**, 637, 1933; Phil. Mag. (7) **21**, 41, 1936.

# Über die Anregung des $^{17}_{8}$O-Kerns.

Von **Georg Stetter** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1936.)

Zertrümmerungsversuche an N mit RaC′ ergeben zwei Energietönungen von $-1{,}4 \cdot 10^6$ und $-2{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt. Die Differenz stimmt mit der Energie einer schwachen, bei der Stickstoffzertrümmerung bekannten $\gamma$-Strahlung überein. Ebenso findet man Übereinstimmung mit den Energiedifferenzen, die bei der Zertrümmerung von Ne mit Neutronen auftreten (und die gleichfalls $^{17}_{8}$O betreffen), wenn man die Ergebnisse von Jaeckel anders ordnet. Ferner erhält man aus diesen Prozessen für die Masse des $^{17}_{8}$O: 17,0046 und für $^{20}_{10}$Ne: 19,9995.

Die meisten älteren Untersuchungen ergeben bei der Zertrümmerung des Stickstoffs mit $\alpha$-Strahlen nur eine einzige Gruppe von H-Strahlen Während nun Stegmann[1]) mit Po drei ziemlich eng benachbarte Gruppen angibt, findet Haxel[2]) mit ThC′ wieder nur eine Gruppe, oder genauer gesagt, nur *eine* Energietönung für beide $\alpha$-Gruppen des ThC und ThC′.

Im hiesigen Institut hat E. Fischer-Colbrie[3]) Zertrümmerungsversuche von N mit RaC ausgeführt. Dabei wurden nun sehr deutlich *zwei* Gruppen von Protonen festgestellt, und zwar nicht nur in dicker Schicht (Dicyandiamid), sondern auch in dünner Schicht (Stickstoff gasförmig). Für die längere Gruppe errechnet sich eine Energietönung von $-1{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt, in Übereinstimmung mit den Angaben der übrigen Autoren; für die kürzere Gruppe ist sie $-2{,}8 \cdot 10^6$ e-Volt[3]). Daß Haxel die entsprechende kürzere Gruppe nicht gefunden hat, rührt offenbar daher, daß sie bei ihm ziemlich nahe der von den kürzeren $\alpha$-Strahlen (ThC) erzeugten Gruppe liegt und seine Anordnung zur Auflösung nicht ausreicht. Immerhin fällt die große Intensität dieser Gruppe bei ihm auf.

Wenn, wie man annehmen darf, die kürzere Gruppe dadurch zustande kommt, daß das Endprodukt, nämlich $^{17}_{8}$O, zunächst angeregt zurückbleibt, so ist eine $\gamma$-Strahlung mit $h\nu = 2{,}8 \cdot 10^6 - 1{,}4 \cdot 10^7 = 1{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt zu erwarten. Eine solche wurde von Kara-Michailova[4]) und Savel[5]) beobachtet und von letzterem mit etwa 1,3 bis $1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt angegeben, in Übereinstimmung mit der genannten Energiedifferenz. Beide bezeichnen die Intensität der $\gamma$-Strahlung als sehr klein, was offenbar damit zusammen-

---

[1]) H. Stegmann, ZS. f. Phys. **95**, 72, 1935. — [2]) O. Haxel, ebenda **93**, 400, 1935. — [3]) Diese Untersuchung wird ausführlich in den Wiener Berichten (Mitteilung des Instituts f. Radiumforschung, Nr. 379) veröffentlicht; dortselbst auch ausführliche Diskussion der Zahlenwerte. — [4]) E. Kara-Michailova, Wien. Ber. **143**, 1, 1934. — [5]) P. Savel, C. R. **198**, 1404, 1934.

hängt, daß der hier gefundene Anregungsprozeß mit abnehmender α-Energie immer seltener wird und die zitierten γ-Versuche mit Po ausgeführt sind.

Nun hat Jaeckel[1]) vor einiger Zeit Zertrümmerungsversuche an Neon mit Neutronen angestellt, wobei, wie er bemerkt, das Endprodukt $^{17}_{8}$O das gleiche wie bei der Stickstoffzertrümmerung mit α-Strahlen ist. Dann kann man aber erwarten, hierbei die von uns festgestellte Anregungsstufe wiederzufinden. Leider ist die Auswertung der Wilson-Aufnahmen Jaeckels nur mit beträchtlicher Unsicherheit möglich, so daß sich der Autor veranlaßt sieht, die stark streuenden Werte nur ganz roh in zwei Gruppen zusammenzufassen, die eine Energiedifferenz von $4{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt ergeben. Die zu




Fig. 1. Energietönungen der Zertrümmerung von Neon durch Neutronen nach Jaeckel.

einer solchen Gruppierung gehörige statistische Verteilung erscheint aber recht unwahrscheinlich, wie die graphische Darstellung von Jaeckels Werten der Energietönung zeigen soll (Fig. 1).

Die Figur gibt auch gleich die hier vorgeschlagene Zusammenfassung, die sich der Verteilung wesentlich besser anpassen dürfte. Die dabei auftretende Energiedifferenz von $1{,}6 \cdot 10^7$ e-Volt stimmt genügend mit der oben gefundenen Anregung des $^{17}_{8}$O-Kerns. Die höhere Anregungsstufe wäre dann nicht $4{,}6 \cdot 10^6$, sondern $5{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt, in guter Übereinstimmung mit dem bei $^{16}_{8}$O bekannten Niveau[2]). Dieses höhere Niveau hätte von uns ebenso wie bei Haxel aus energetischen Gründen nicht gefunden werden können.

Längere Protonengruppen, wie man sie entsprechend den von Stegmann angegebenen Energietönungen ($-0{,}41$ bzw. $-0{,}95 \cdot 10^6$ e-Volt)[3]) allenfalls hätte erwarten können, wurden bei den Versuchen von Fischer-Colbrie ebenso wie bei Haxel nicht beobachtet.

Das würde heißen, daß niedrige Niveaus, insbesondere der Grundzustand, nur dann direkt erreicht werden, wenn die Umwandlung durch verhältnismäßig kleine Energien eingeleitet wird (Po-α-Strahlen, insbesondere bei Stegmanns Gruppe C, Reichweite 2,6 cm); bei größeren Eingangsenergien würde dagegen der $^{17}_{8}$O-Kern vorzugsweise den Umweg

[1]) R. Jaeckel, ZS. f. Phys. **96**, 151, 1935. — [2]) Siehe R. Jaeckel, l. c. — [3]) Die dritte von Stegmann angegebene Energietönung, $-1{,}6 \cdot 10^6$, ist wohl mit unserem Wert, $-1{,}4 \cdot 10^6$, der recht gut mit den Angaben aller übrigen Autoren übereinstimmt, als identisch anzusehen.

über ein höheres Anregungsniveau wählen, um in den Grundzustand zu gelangen, sofern er das überhaupt immer tun muß.

Mit der aus unserer Darstellung folgenden kleinen positiven Energietönung von + 0,1 e-Volt stimmt nun die Massenbilanz, wie sie Jaeckel anstellt, freilich noch schlechter, besonders wenn man neuere Massenwerte[1]) einsetzt. Die Richtigkeit dieser Bilanz hängt aber außer von dem Wert für $^{17}_{8}$O, über den noch zu reden sein wird, in erster Linie von dem $^{20}_{10}$Ne-Wert ab. Der von Jaeckel benutzte Wert von Bainbridge[2]) von 19,9967 weicht stark von dem Astonschen[3]), nämlich 20,0004, ab, ohne daß der Unterschied hinreichend aufgeklärt wäre. Beide Zahlen sind nach der Astonschen Korrektur der Massenskale etwas abzuändern, was leicht geschehen kann, wenn man auf die bei den Messungen verwendeten Bezugsmassen zurückgeht. Es ergibt sich dann nach Aston $^{20}_{10}$Ne = 20,0016, nach Bainbridge $^{20}_{10}$Ne = 19,9974. Angesichts dieser Diskrepanz scheint es richtiger, umgekehrt die Neonmasse aus den Kernprozessen zu rechnen. Wir sind dazu um so mehr berechtigt, als wir die Masse des $^{17}_{8}$O jetzt sehr genau angeben können, und zwar sowohl aus dem Prozeß $^{16}_{8}$O + $^{2}_{1}$H nach einer neuen Arbeit von Cockcroft und Lewis[4]), als auch nach unseren Stickstoffversuchen mit dem neuen Wert für $^{14}_{7}$N = 14,0073, also

| | |
|---|---|
| 14,0073 | $^{14}_{7}$N |
| + 4,0039 | $^{4}_{2}$He |
| + 0,0015 | Energietönung |
| 18,0127 | |
| — 1,0081 | $^{1}_{1}$H |
| 17,0046 | $^{17}_{8}$O |

in vollkommener Übereinstimmung mit dem nach der erstzitierten Arbeit gerechneten Wert. Der gleiche Wert wird auch in der neuen Tabelle von Oliphant[5]) angegeben.

Mit den abgeänderten Daten nach Jaeckel können wir jetzt schreiben:

| | |
|---|---|
| 17,0046 | $^{17}_{8}$O |
| + 4,0039 | $^{4}_{2}$He |
| + 0,0001 | Energietönung |
| 21,0086 | |
| — 1,0091 | $^{1}_{0}$n |
| 19,9995 | $^{20}_{10}$Ne |

[1]) Für freundliche Beratung bei der Beurteilung der verschiedenen Massenzahlen bin ich Herrn Kollegen Mattauch zu Dank verpflichtet. — [2]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 424, 1933. — [3]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927. — [4]) J. D. Cockcroft u. W. B. Lewis, Proc. Roy. Soc. London (A) **154**, 261, 1936. — [5]) M. L. Oliphant, Nature **137**, 396, 1936.

Die so gefundene Neonmasse liegt gerade in der Mitte zwischen den beiden massenspektrographischen Werten[1]).

Es ist allerdings in Erwägung zu ziehen, daß nach dem Stegmannschen Befund der Grundzustand des $^{17}_{8}$O-Kerns um etwa 1 Million e-Volt niedriger liegt, woraus eine entsprechend kleinere Masse für diesen Kern resultieren

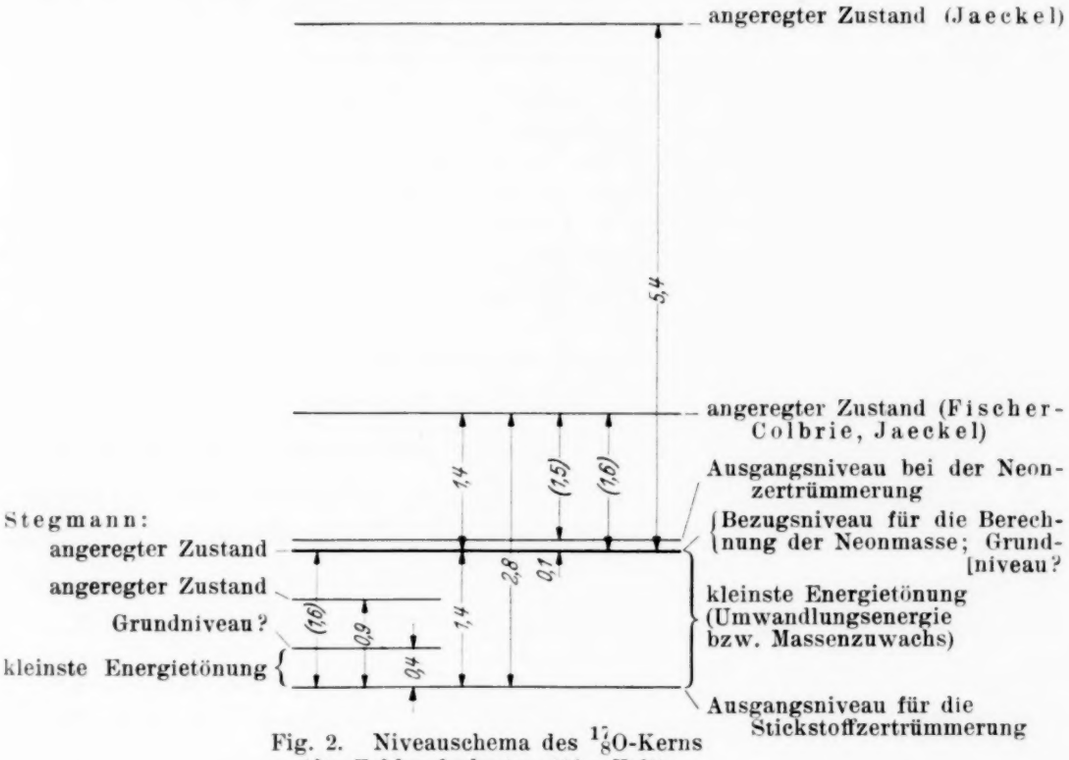



Fig. 2. Niveauschema des $^{17}_{8}$O-Kerns (die Zahlen bedeuten $10^6$ e-Volt).

würde. An sich handelt es sich um eine sehr interessante und wichtige Frage, die bei allen Massenbilanzen von Kernumwandlungen zu beachten ist, insbesondere, wenn solchen schwach angeregten Zuständen eine größere Lebensdauer zukommen sollte. In unserem Falle ist sie aber glücklicherweise ohne Belang: denn der $^{17}_{8}$O-Kern, der in die Bilanz der Stickstoffversuche von Fischer-Colbrie und die der Neonversuche von Jaeckel eingeht, ist derselbe. Dies ergibt sich nämlich durch die Übereinstimmung der Anregungsstufe von 1,4 (F.-C.) und 1,6 (J., abgeändert) Millionen e-Volt, wodurch die Identität des Endproduktes gewährleistet ist.

*Wien*, II. Physikalisches Institut der Universität, März 1936.

[1]) Nachsatz bei der Korrektur: Inzwischen hat F. W. Aston (Nature **137**, 613, 11. April 1936) eine neue Messung von $^{20}_{10}$Ne veröffentlicht; er erhält 19,9986 ± 0,0006. Die Übereinstimmung mit obigem Wert ist befriedigend.

# Das Bandenspektrum des Schwefels.

Von **E. Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 8. April 1936.)

Das Absorptionsspektrum des Schwefels ist in der dritten Ordnung eines großen Konkavgitters aufgenommen. Analysiert wurden die Banden $(3' - 2'')$, $(2' - 2'')$, $(3' - 3'')$, $(2' - 3'')$, $(1' - 3'')$, $(2' - 4'')$ und $(1' - 4'')$, die im Gebiete $\lambda$ 3170 bis 3430 Å liegen. Jede Bande besteht aus drei $R$- und drei $P$-Zweigen. Obgleich die Triplettaufspaltung erheblich von der in $O_2$ und SO beobachteten abweicht, kann man schließen, daß es sich um denselben Bandentypus handelt (also ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$). Jede zweite (gerade) Rotationsstufe im Grundzustand fällt aus, was beweist, daß der Kernspin von $S^{32}$ gleich Null ist. Die Dissoziationswärme des Grundzustandes ist wahrscheinlich nicht größer als 3,6 e-Volt.

Von einer Reihe von Forschern[1]) sind in letzter Zeit Einwände gegen die Rotationsanalyse des Schwefelspektrums von Naudé und Christy[2]) erhoben. Van Dijk und Lameris behaupten sogar, daß sie die Multiplettstruktur und übrigens viele Linien in den Tabellen von Naudé und Christy nicht wiederfinden können. Und nach Olsson gehören die Banden, die als ihre stärksten Beweise dienen sollen, überhaupt nicht zu demselben System wie die gewöhnlichen Schwefelbanden. Ohne weitere Worte dürfte also klar sein, daß die Analyse der Schwefelbanden ganz von neuem aufgenommen werden muß. Weil das ultraviolette Emissionsgebiet deutlicherweise für die Anfänge einer Analyse zu große Schwierigkeiten bietet, wurde statt dessen das Absorptionsspektrum aufgenommen. Quarzröhren von verschiedener Länge (3 bis 60 cm) in elektrisch geheizten Öfen wurden benutzt. Als kontinuierliche Lichtquelle diente ein Kohlebogen. Die Dispersion betrug in dritter Ordnung 0,6 Å/mm.

Die nähere Untersuchung der Absorptionsaufnahmen ergab, daß in wenigstens zwei von den sieben untersuchten Banden, nämlich $(3' - 2'')$ und $(3' - 3'')$, die Linien zwanglos in sechs Serien eingeordnet werden konnten. Weil diese Banden einen gemeinsamen Anfangszustand haben müssen, konnte dann durch ihre Kombinationsbeziehungen festgestellt werden, daß drei $R$- und drei $P$-, aber keine $Q$-Zweige vorkommen. Die Berechnung der Rotationskonstanten $B$ zeigte jetzt, daß eine ungeradzahlige Numerierung der Rotationsstufen vorgenommen werden mußte. Dadurch war es möglich, auf ein ${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$-System und auf einen Grund-

[1]) R. M. Badger, Phys. Rev. (2) **46**, 1025, 1934; E. W. Van Dijk u. A. J. Lameris, Physica **2**, 785, 1935; E. Olsson, ZS. f. Phys. **99**, 114, 1936. — [2]) S. M. Naudé u. A. Christy, Phys. Rev. (2) **37**, 490, 1931.

zustand $^3\Sigma_g^-$ zu schließen. Das Fehlen von $Q$-Zweigen zeigt, daß $\Delta\Lambda = 0$ ist. Die außerordentlich große Intensität der Banden macht wahrscheinlich, daß der Übergang zwischen Zuständen von gleicher Multiplizität stattfindet. Von den dann übrigbleibenden Möglichkeiten $\Sigma - \Sigma$, $\Pi - \Pi$, $\Delta - \Delta$ usw. kommt nur die erste in Betracht, weil andernfalls nicht alle Unterstufen jedes zweiten Rotationsterms wegfallen würden. Die Forderung nach Symmetrie der Terme in den Kernen erlaubt endlich das Anhängen der Indizes. Die beobachteten Intensitäten der Zweige stehen mit der Annahme eines $^3\Sigma - {}^3\Sigma$-Systems in gutem Einklang.

Die Ausdehnung der Analyse auf die übrigen Banden $(2' - 2'')$, $(2' - 3'')$, $(2' - 4'')$ und $(1' - 3'')$, $(1' - 4'')$ erfolgte ohne große Schwierigkeiten. Auffallend war jedoch, daß die in den $(3' - n'')$-Banden ziemlich dicht aneinander befindlichen Triplettkomponenten in den $(2' - n'')$-Banden verschieden weit aus ihrer Lage verschoben waren. Dies kann aber mit den bekannten Störungen des angeregten Zustandes in Zusammenhang gebracht werden. Christy und Naudé geben an, daß die Stufen $1'$ um $+ 18{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$, $2'$ um $-0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $3'$ um $+ 15{,}7\ \mathrm{cm}^{-1}$ verschoben sind. Jetzt ergibt sich aber, daß man statt dessen annehmen muß, daß das Niveau $2'$ gestört ist. Von seinen drei Unterstufen liegt nämlich eine, $F_1$, in der im Verhältnis zu den $(3' - n'')$- und $(1' - n'')$-Banden normalen Lage, während die andere, $F_3$, um rund $-10\ \mathrm{cm}^{-1}$ und die dritte, $F_2$, um $-20\ \mathrm{cm}^{-1}$ verschoben ist. Die Analyse ist auch bei diesen Banden sehr befriedigend, indem fast alle starken gemessenen Linien eingeordnet werden konnten. Die Banden $(1' - 3'')$ und $(1' - 4'')$ sind, nach ihrer Triplettaufspaltung zu beurteilen, auch gestört, schließen sich jedoch in bezug auf die Größe derselben den $(3' - n'')$-Banden an.

Nach der theoretischen Behandlung von Kramers[1]) gelten für die Energieunterschiede der Komponenten eines $^3\Sigma$-Terms die Ausdrücke:

$$K\left(\gamma - \frac{2\varepsilon}{2K+3}\right), \qquad \gamma + 2\varepsilon, \qquad -(K+1)\left(\gamma + \frac{2\varepsilon}{2K-1}\right).$$

Bei der Prüfung der Theorie an den $^3\Sigma - {}^3\Sigma$-Systemen des $O_2$ und SO hat man die unmittelbar beobachteten Aufspaltungen mit den aus dem Obigen abgeleiteten „theoretischen" Aufspaltungen verglichen: $\Delta_{2-1} = 3(\varepsilon' - \varepsilon'') - 3(\varepsilon' - \varepsilon'')/(2K+3) - (\gamma' - \gamma'')(K+1)$ und $D_{2-3} = 3(\varepsilon' - \varepsilon'') - 3(\varepsilon' - \varepsilon'')/(2K-1) + (\gamma' - \gamma'')K$ und dadurch die Werte von $(\varepsilon' - \varepsilon'')$ und $(\gamma' - \gamma'')$ ermittelt. Bei $S_2$ prüft man die Kramersche Theorie am besten an den Kombinationsdifferenzen des Grundzustandes,

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 422, 1929.

weil dann Einflüsse von Störungen in dem oberen Zustande ausgeschlossen sind. Sie haben die Form:

$$\Delta_2 F_1''(K) = 4B_v''(K+\tfrac{1}{2}) + 8D_v''(K+\tfrac{1}{2})^3 - 12\varepsilon''/(2K+5)(2K+1) + 2\gamma'',$$
$$\Delta_2 F_3''(K) = 4B_v''(K+\tfrac{1}{2}) + 8D_v''(K+\tfrac{1}{2})^3 - 12\varepsilon''/(2K-3)(2K+1) - 2\gamma'',$$
$$\Delta_2 F_2'' = 4B_v''(K+\tfrac{1}{2}) + 8D_v''(K+\tfrac{1}{2})^3.$$

Für die Unterschiede der Kombinationsdifferenzen gelten also theoretisch folgende Beziehungen:

$$\Delta_2 F_1''(K) - \Delta_2 F_2''(K) = -\frac{3\varepsilon''}{(K+\frac{5}{2})(K+\frac{1}{2})} + 2\gamma''$$

und

$$\Delta_2 F_3''(K) - \Delta_2 F_2''(K) = +\frac{3\varepsilon''}{(K-\frac{3}{2})(K+\frac{1}{2})} - 2\gamma''.$$

Die experimentellen Werte von $\Delta_2 F_1''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ und $\Delta_2 F_3''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ sind in der folgenden Zusammenstellung angegeben:

| $K$ | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_2 F_1''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ | 0,29 | 0,29 | 0,27 | 0,27 | 0,25 | 0,15 | $cm^{-1}$ |
| $\Delta_2 F_3''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ | − 0,42 | − 0,44 | − 0,25 | − 0,30 | − 0,25 | − 0,22 | $cm^{-1}$ |

| $K$ | 30 | 32 | 34 | 36 | 38 | 40 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_2 F_1''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ | 0,17 | 0,14 | 0,13 | 0,11 | 0,08 | 0,13 | $cm^{-1}$ |
| $\Delta_2 F_3''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ | − 0,18 | − 0,20 | − 0,17 | − 0,16 | − 0,14 | − 0,05 | $cm^{-1}$ |

| $K$ | 42 | 44 | 46 | 48 | 50 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_2 F_1''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ | 0,09 | 0,04 | 0,09 | 0,05 | 0,09 | $cm^{-1}$ | |
| $\Delta_2 F_3''(K) - \Delta_2 F_2''(K)$ | − 0,11 | − 0,10 | − 0,08 | − 0,12 | − 0,04 | $cm^{-1}$ | |

Die Aufspaltungen wurden als von $v''$ unabhängig behandelt. Die Angaben sind also Mittel über verschiedene $v''$.

Die Berechnung der Konstanten $\varepsilon''$ und $\gamma''$ geschah auf graphischem Wege. Weil in der obigen Zusammenstellung die Differenzen mit positivem Vorzeichen im Mittel numerisch kleiner sind als die Differenzen mit negativem Vorzeichen, wurde geschlossen, daß diese $\frac{3\varepsilon''}{(K-\frac{3}{2})(K+\frac{1}{2})} - 2\gamma''$, jene $-\frac{3\varepsilon''}{(K+\frac{5}{2})(K+\frac{1}{2})} + 2\gamma''$ darstellen. In der Tat ergibt sich, daß die Funktion $(\Delta_2 F_1'' - \Delta_2 F_2'')_{beob}$ von $1/(K+\frac{5}{2})(K+\frac{1}{2})$ wirklich befriedigend mit der Funktion $(\Delta_2 F_3'' - \Delta_2 F_2'')_{beob}$ von $1/(K-\frac{3}{2})(K+\frac{1}{2})$ zusammenfällt, was aber nicht zutrifft, wenn man die Argumente vertauscht. Danach wurde also die Bezeichnung der verschiedenen Unterstufen festgelegt. In Überein-

stimmung hiermit sollen also in der Tabelle der Bandenlinien die Linien der Reihe nach als $R_1$, $R_3$ und $R_2$ (bzw. $P_1$, $P_3$ und $P_2$) angesehen werden. Auf dem Kurvenblatt liest man ab, daß $2\gamma''$ sehr klein ($= 0{,}02\ \mathrm{cm^{-1}}$), aber entschieden positiv ist. $3\varepsilon''$ bekommt man gleich $\sim -130\ \mathrm{cm^{-1}}$. In SO findet man nach Martin[1]) $(\gamma' - \gamma'') = +0{,}015$ und das entsprechende $3(\varepsilon' - \varepsilon'') = -10{,}83\ \mathrm{cm^{-1}}$. Es ist natürlich unwahrscheinlich, daß dieses $3\varepsilon$ und $\gamma$ genau die theoretische Bedeutung haben sollte. Im Falle des SO ist das erwiesen, indem der Abstand zwischen $R_2$ und dem Mittelwert von $R_1$ und $R_3$ nicht als $3(\varepsilon' - \varepsilon'') - \frac{1}{2}(\gamma' - \gamma'')$ herauskommt, sondern fünfmal kleiner ist. Der Grund der mangelhaften Übereinstimmung ist wohl in dem bei der theoretischen Behandlung benutzten vereinfachten Ansatz für die Wechselwirkungsenergie zwischen Spin und Rotation zu suchen ($\gamma$ wird als linear abhängig von $K$ angesetzt). Wie Svensson[2]) an einem großen Material ($^2\Sigma$-Zustände) gezeigt hat, muß man vielmehr $\gamma$ als Funktion von $K$ auffassen. Es wird dann möglich, ein größeres $\gamma''$ und ein kleineres $\varepsilon''$ anzunehmen. Wenn man $\varepsilon''$ ganz klein annimmt, wird jedoch die deutlich vorhandene Asymmetrie schwerverständlich.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Rotationskonstanten, ebenfalls graphisch ausgeführt, sind in der folgenden Zusammenstellung gegeben:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $B_1'$ | 0,2174, 0,2171 | Mittel | 0,2173 $\mathrm{cm^{-1}}$ |
| $B_2'$ | 0,2173, 0,2176, 0,2174 | „ | 0,2174 „ |
| $B_3'$ | 0,2145, 0,2147 | „ | 0,2146 „ |
| $B_2''$ | 0,2916, 0,2915 | „ | 0,2915 „ |
| $B_3''$ | 0,2895, 0,2899, 0,2895 | „ | 0,2896 „ |
| $B_4''$ | 0,2884, 0,2881 | „ | 0,2883 „ |

Eine kurze Extrapolation ergibt $B_e'' = 0{,}296\ \mathrm{cm^{-1}}$ ($\alpha = 0{,}0016$) und $B_e' = 0{,}219\ \mathrm{cm^{-1}}$ ($\alpha' = 0{,}0013$). Hieraus erhält man die Kernabstände des Schwefelmoleküls: im Grundzustande $r_e'' = 1{,}88\ \text{Å}$ (in guter Übereinstimmung mit empirischen Regeln von Badger[3]) und im erregten Zustande $r_e' = 2{,}19\ \text{Å}$.

*Dissoziationsenergie und Dissoziationsprodukte des Schwefelmoleküls.* Über die Dissoziationsverhältnisse des Schwefelmoleküls ist vieles geschrieben worden, wobei der Mangel an Kontrollmöglichkeiten keineswegs als Hindernis empfunden wurde. Man sieht jetzt, wie wenig wissenschaftlichen Wert solche mühelos angestellten Überlegungen und Interpretationen haben.

---

[1]) E. V. Martin, Phys. Rev. (2) **41**, 167, 1932. — [2]) E. Svensson, Dissertation, Stockholm 1935. — [3]) R. M. Badger, Journ. Chem. Phys. **2**, 128, 1934.

$\lambda_k = 3171{,}3$ Å. $\nu_k = 31524\,\mathrm{cm}^{-1}$. ($v' = 3$, $v'' = 2$.)

| $K$ | $R$ | $P$ | $K$ | $R$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 315 14,00 | 315 00,28 | 29 | 314 71,61 | 314 46,18 |
| | 11,80 | 314 99,00 | | 69,46 | 44,32 |
| | 10,70 | 97,42 | | 68,02 | 42,74 |
| 17 | 09,74 | 94,46 | 31 | 63,12 | 35,95 |
| | 07,67 | 93,08 | | 60,93 | 34,17 |
| | 06,36 | 91,39 | | 59,55 | 32,47 |
| 19 | 04,95 | 87,95 | 33 | 54,00 | 25,10 |
| | 02,83 | 86,44 | | 51,69 | 23,26 |
| | 01,47 | 84,70 | | 50,52 | 21,67 |
| 21 | 314 99,50 | 80,77 | 35 | 44,32 | 13,61 |
| | 97,42 | 79,32 | | 41,80 | 11,75 |
| | 95,89 | 77,49 | | 40,91 | 10,33 |
| 23 | 93,51 | 73,06 | 37 | 33,85 | 01,65 |
| | 91,39 | 71,25 | | 31,18 | 313 99,41 |
| | 89,84 | 69,79 | | 30,71 | 98,42 |
| 25 | 86,81 | 64,69 | 39 | 22,85 | 88,96 |
| | 84,70 | 63,12 | | 19,88 | 86,45 |
| | 83,19 | 61,34 | | 19,88 | 85,96 |
| 27 | 79,32 | 55,55 | 41 | 11,16 | 75,41 |
| | 77,49 | 54,00 | | 07,63 | 72,78 |
| | 75,88 | 52,32 | | 08,45 | |

$\lambda_k = 3244{,}2$ Å. $\nu_k = 30815\,\mathrm{cm}^{-1}$. ($v' = 3$, $v'' = 3$.)

| $K$ | $R$ | $P$ | $K$ | $R$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 308 05,92 | 307 92,13 | 29 | 307 64,47 | 307 39,03 |
| | 03,56 | 90,69 | | 62,27 | 37,17 |
| | 02,37 | 89,15 | | 60,70 | 35,41 |
| 17 | 01,86 | 86,67 | 31 | 56,15 | 29,02 |
| | 307 99,46 | 84,86 | | 53,78 | 27,22 |
| | 98,18 | — | | 52,46 | 25,38 |
| 19 | 97,06 | 80,03 | 33 | 47,28 | 18,42 |
| | 94,76 | 78,41 | | 44,86 | 16,45 |
| | 93,39 | 76,72 | | 43,68 | 14,85 |
| 21 | 91,70 | 73,00 | 35 | 37,72 | 07,21 |
| | 89,51 | 71,39 | | 35,18 | 05,16 |
| | 87,97 | 69,62 | | 34,23 | 03,74 |
| 23 | 85,84 | 65,41 | 37 | 27,57 | 306 95,42 |
| | — | 63,70 | | 24,84 | 93,14 |
| | 81,98 | 61,94 | | 24,32 | 92,03 |
| 25 | 79,30 | 57,19 | 39 | 16,85 | 83,00 |
| | 77,05 | 55,49 | | 14,16 | 80,44 |
| | 75,53 | 53,78 | | 13,77 | 79,76 |
| 27 | 72,16 | 48,44 | 41 | 05,49 | 69,90 |
| | 69,95 | 46,63 | | 02,76 | 67,40 |
| | 68,37 | 44,86 | | 02,76 | 67,01 |

$\lambda_k = 3215{,}3$ Å, $\nu_k = 31092\,\mathrm{cm}^{-1}$, $(F_2)$. $(v' = 2,\ v'' = 2.)$

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| 23 | — | — | 39 | 310 12,70 | 309 78,12 |
| | 310 70,74 | — | | 03,93 | 69,87 |
| | 59,75 | — | | 309,92,68 | 58,35 |
| 25 | — | — | 41 | 01,72 | 65,38 |
| | 64,62 | 310 42,37 | | 309 92,68 | 56,88 |
| | 53,38 | 31,19 | | 81,60 | 45,60 |
| 27 | 67,28 | 43,44 | 43 | 309 90,20 | 52,10 |
| | 57,89 | 34,01 | | 80,55 | 43,22 |
| | 46,43 | 22,57 | | 69,87 | 32,16 |
| 29 | 59,42 | 33,82 | 45 | 78,12 | 38,20 |
| | 50,40 | 24,88 | | 67,77 | 28,85 |
| | 38,87 | 13,25 | | 57,53 | 18,18 |
| 31 | 51,11 | 23,84 | 47 | 65,38 | 23,97 |
| | 42,37 | 15,15 | | 54,13 | 13,76 |
| | 30,89 | 03,47 | | 44,44 | 03,46 |
| 33 | 42,37 | 13,09 | 49 | 52,10 | 08,94 |
| | 33,82 | 04,79 | | 39,68 | 308 97,93 |
| | 22,30 | 309 93,09 | | 30,73 | 88,13 |
| 35 | 32,98 | 02,02 | 51 | 38,20 | 308 93,32 |
| | 24,49 | 309 93,74 | | 24,33 | 81,13 |
| | 13,09 | 82,11 | | 16,18 | 72,08 |
| 37 | 23,09 | 309 90,20 | 53 | — | 308 77,28 |
| | 14,57 | 82,11 | | 07,90 | 63,41 |
| | 03,19 | 70,51 | | 00,95 | 55,30 |

$\lambda_k = 3290{,}1$ Å, $\nu_k = 30385\,\mathrm{cm}^{-1}$, $(F_2)$. $(v' = 2,\ v'' = 3.)$

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | — | — | 33 | 303 35,41 | 303 06,49 |
| | 303 68,46 | 303 49,87 | | 26,97 | 302 97,82 |
| | 57,76 | — | | 15,45 | 86,02 |
| 23 | — | — | 35 | 26,58 | 302 95,93 |
| | 62,97 | 42,66 | | 17,91 | 87,25 |
| | 52,01 | 31,72 | | 06,49 | 75,64 |
| 25 | — | — | 37 | 16,84 | 84,04 |
| | 57,03 | 34,93 | | 08,09 | 75,81 |
| | 45,78 | 23,63 | | 302 96,79 | 64,18 |
| 27 | 59,68 | 36,02 | 39 | 06,49 | 72,21 |
| | 50,44 | 26,58 | | 302 97,82 | 63,72 |
| | 39,03 | 15,05 | | 86,39 | 52,19 |
| 29 | 52,39 | 26,58 | 41 | 302 95,93 | 59,68 |
| | 43,30 | 17,67 | | 86,74 | 51,01 |
| | 31,72 | 05,95 | | 75,81 | 39,70 |
| 31 | 44,17 | 16,84 | 43 | 84,66 | 46,71 |
| | 35,41 | 08,09 | | 75,02 | 37,64 |
| | 23,73 | 302 96,39 | | 64,40 | 26,56 |

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| 45 | 302 72,81 | 302 33,18 | 51 | 302 33,88 | 301 89,06 |
| | 62,46 | 23,55 | | 19,77 | 76,71 |
| | 52 19 | 12,86 | | 11,81 | 67,64 |
| 47 | 60,43 | 18,97 | 53 | — | — |
| | 49,11 | 08,79 | | 03,98 | 59,48 |
| | 39,48 | 301 98,47 | | 301 96,95 | 51,23 |
| 49 | 47,46 | 04,31 | | | |
| | 35,05 | 301 93,21 | | | |
| | 25,99 | 83,39 | | | |

$\lambda_k = 3367{,}8$ Å, $\nu_k = 29684\ \mathrm{cm}^{-1}$, $(F_2)$. $(v' = 2,\ v'' = 4.)$

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | — | — | 37 | 296 16,15 | 295 83,58 |
| | 296 66,22 | 296 47,51 | | 07,49 | 75,08 |
| | 55,54 | 36,55 | | 295 96,13 | 63,39 |
| 23 | — | — | 39 | 06,36 | 71,88 |
| | 60,91 | 40,56 | | 295 97,37 | 63,39 |
| | 49,93 | 29,68 | | 86,20 | 51,82 |
| 25 | 65,04 | 43,00 | 41 | 295 95,88 | 59,66 |
| | 55,14 | 33,02 | | 86,57 | 50,89 |
| | 43,81 | 21,69 | | 75,60 | 39,55 |
| 27 | 58,06 | 34,07 | 43 | 84,88 | 46,95 |
| | 48,72 | 24,85 | | 75,08 | 37,90 |
| | 37,30 | 13,36 | | 64,41 | 26,69 |
| 29 | 50,95 | 25,65 | 45 | 73,37 | 33,66 |
| | 41,66 | 16,15 | | 62,89 | 24,03 |
| | 30,15 | 04,48 | | 52,65 | 13,22 |
| 31 | 43,00 | 15,68 | 47 | 61,18 | 19,81 |
| | 34,07 | 06,73 | | 49,92 | 09,55 |
| | 22,45 | 295 95,03 | | 40,15 | 295 99,17 |
| 33 | 34,57 | 05,42 | 49 | 48,58 | 05,47 |
| | 25,65 | 96,82 | | 36,10 | 295 94,27 |
| | 14,27 | 85,08 | | 27,02 | 84,45 |
| 35 | 25,65 | 295 94,73 | 51 | 35,35 | 295 90,52 |
| | 16,98 | 86,20 | | 21,41 | 78,14 |
| | 05,42 | 74,59 | | 13,22 | 69,06 |

$\lambda_k = 3335{,}4$ Å, $\nu_k = 29973\ \mathrm{cm}^{-1}$. $(v' = 1,\ v'' = 3.)$

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| 17 | 299 57,09 | 299 41,48 | 23 | 299 41,84 | 299 21,14 |
| | — | — | | 39,15 | 19,07 |
| | 53,54 | 38,06 | | 39,15 | 18,41 |
| 19 | 52,58 | 35,23 | 25 | 35,63 | 13,25 |
| | 49,70 | 33,16 | | 32,85 | 11,06 |
| | 49,26 | 32,04 | | 33,16 | 10,72 |
| 21 | 47,46 | 28,49 | 27 | 28,80 | 04,72 |
| | 44,82 | 26,45 | | 25,81 | 02,47 |
| | 44,47 | 25,53 | | 26,77 | 02,47 |

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| | 299 21,39 | 298 95,74 | | 298 75,15 | 298 41,00 |
| 29 | 18,12 | 93,02 | 39 | 67,92 | 35,12 |
| | 19,74 | 93,76 | | 76,10 | 41,62 |
| | 13,25 | 85,92 | | 63,90 | 28,23 |
| 31 | 09,64 | 82,99 | 41 | 55,41 | 21,12 |
| | 12,31 | 84,45 | | 64,81 | 29,26 |
| | 04,72 | 75,62 | | 51,96 | 14,67 |
| 33 | 00,46 | 72,28 | 43 | 42,16 | 06,44 |
| | 04,13 | 74,62 | | 53,21 | 15,78 |
| | 298 95,49 | 64,81 | | 39,31 | 00,45 |
| 35 | 90,41 | 60,62 | 45 | — | 297 90,88 |
| | 95,49 | 64,29 | | 40,16 | 298 01,74 |
| | 85,69 | 53,21 | | 25,83 | 85,45 |
| 37 | 79,58 | 48,31 | 47 | — | — |
| | 86,15 | 53,21 | | — | 297 86,09 |

$\lambda_k = 3415{,}4\,\text{Å}$, $\nu_k = 29271\,\text{cm}^{-1}$. ($v' = 1$, $v'' = 4$.)

| K | R | P | K | R | P |
|---|---|---|---|---|---|
| | 292 54,81 | 292 39,27 | | 292 12,22 | 291 84,73 |
| 17 | — | — | 31 | 08,42 | 81,72 |
| | 51,09 | 35,69 | | 10,95 | 83,19 |
| | 50,44 | 33,20 | | 03,82 | 74,63 |
| 19 | 47,50 | 31,02 | 33 | 291 99,34 | 71,11 |
| | 47,01 | 29,79 | | 292 03,10 | 73,54 |
| | 45,46 | 26,48 | | 291 94,59 | 63,94 |
| 21 | 42,69 | 24,24 | 35 | 89,59 | 59,84 |
| | 42,32 | 23,36 | | 94,59 | 63,34 |
| | 39,99 | 19,31 | | 85,18 | 52,60 |
| 23 | 37,18 | 17,07 | 37 | 79,00 | 47,71 |
| | 37,18 | 16,40 | | 85,53 | 52,60 |
| | 33,92 | 11,54 | | 74,90 | 40,74 |
| 25 | 31,02 | 09,20 | 39 | 67,52 | 34,81 |
| | 31,42 | 08,87 | | 75,73 | 41,20 |
| | 27,32 | 03,10 | | 63,94 | 28,17 |
| 27 | 24,24 | 00,79 | 41 | 55,32 | 21,05 |
| | 25,19 | 00,79 | | — | 29,11 |
| | 20,06 | 291 94,23 | | 52,27 | 14,97 |
| 29 | 16,74 | 91,57 | 43 | — | — |
| | 18,33 | 92,32 | | — | — |

Daß das Dissoziationsschema nach Naudé und Christy unrichtig ist, geht z. B. daraus hervor, daß sie schließen müssen, daß der Unterschied $^1D - {}^3P$ im Atomspektrum 1,6 Volt beträgt. Jetzt weiß man, daß er 1,1 Volt ist[1]). Das jetzt sicher festgestellte Vorkommen der induzierten Prädissoziation[2])

[1]) J. E. Ruedy, Phys. Rev. (2) **44**, 757, 1933. — [2]) J. Genard, Physica 3, 125, 1936; V. Kondratjew u. E. Olsson, ZS. f. Phys. **99**, 671, 1936.

ist mit der bisher angenommenen Dissoziationsgrenze völlig unverständlich. Die Annahmen über die Dissoziationsverhältnisse müssen folgenden Tatsachen angepaßt werden. Die Dissoziationsgrenze des oberen Zustandes kann bei etwa 6,0 Volt angenommen werden, ist aber wahrscheinlich etwas niedriger. Bei 4,7 Volt befindet sich eine Dissoziationsgrenze, die scharf einsetzt. Bei 4,4 Volt liegt eine andere, weniger ausgeprägte Prädissoziationsgrenze. [Nach Henri und Teves[1]) ist diese Grenze bei $\lambda$ 2794,2 Å, wie es nach Aufnahmen in Absorption beurteilt wird. In Emission sind jedoch nie Banden mit dem Anfangszustand $v' = 10$ beobachtet. Daraus muß man schließen, daß die Prädissoziation schon bei $(9' - 0'')$ $\lambda$ 2828 einsetzt.]

Weiter zeigt die induzierte Prädissoziation, daß die Dissoziationsenergie des Normalzustandes um weniger als 4,0 Volt angenommen werden muß. Im SI-Spektrum haben wir $^1D - {}^3P = 1{,}1$ Volt. Mit zwei S-Atomen bekommt man die folgenden Energiestufen: $^3P + {}^3P \sim 0$ Volt, $^3P + {}^1D \sim 1{,}1$ Volt, $^3P + {}^1S \sim 2{,}3$ Volt. Setzen wir also die Dissoziationsenergie des Grundzustandes mit 3,6 Volt an, erhalten wir $^3P + {}^1D \sim 4{,}7$ Volt (zweite Prädissoziationsstelle), $^3P + {}^1S \sim 5{,}9$ Volt (Dissoziationsgrenze des oberen Zustandes), was ziemlich befriedigend erscheint, obwohl keine Analogie zu der Dissoziation der Sauerstoffbanden nachgewiesen werden kann. Als zur Zeit wahrscheinlichste Dissoziationswerte des Schwefels ergeben sich also für den Anfangszustand 1,9 Volt und für den Grundzustand 3,6 Volt. [Wenn die völlig willkürliche Annahme von Herzberg und Christy und Naudé[2]), daß die zwei Prädissoziationsstellen von einem zweimaligen Überschneiden einer und derselben Potentialkurve herrühren, richtig wäre, müßte man 3,3 Volt annehmen, was zu niedrig erscheint.] Nach dem obigen Schema führt die Prädissoziation bei 4,4 Volt zu $^3P + {}^3P$-Atomen, liegt aber 0,8 Volt über der Asymptote der Abstoßungskurve.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. Hulthén für die Anregung zu dieser Arbeit, für Kritik und wertvolle Ratschläge herzlichst zu danken.

*Stockholm*, Physikalisches Institut der Universität, April 1936.

---

[1]) V. Henri und M. C. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924. — [2]) A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. (2) **37**, 903, 1931.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts, Technische Hochschule München.)

# Versuche über den Aufbau dünner elektrolytisch erzeugter Oxydschichten.

Von **Theodor Rummel** in München.

(Eingegangen am 15. April 1936.)

Es werden Versuche beschrieben, die die Annahme stützen, daß auch die sogenannten dünnen Ventilschichten porös sind.

In einer früheren Arbeit[1]) hat Rummel Versuche mitgeteilt, die unter anderem die Annahme einer regelmäßigen Porosität der sogenannten dicken Oxydschichten beweisen sollen. Glimmentladungsversuche im homogenen Feld unter Atmosphärendruck waren eine weitere Bestätigung in dieser Richtung[2]). Das Folgende sei ein Beitrag zur Lösung der *umstrittenen* Frage des Aufbaues der *dünnen* Ventilschichten.

*A. Glimmversuch mit Tantaloxyd.* Eine Tantalelektrode wird in n/20-Schwefelsäure anodisch oxydiert. Das Leuchten geht dann bei konstanter Spannung ebenso wie der Formierungsstrom zurück. Macht man nun bei der gleichen Spannung die Schicht kathodisch, so erfolgt augenblicklich sehr starkes Leuchten, jedoch von nur sehr kurzer Dauer. Schaltet man nun die Spannung ab und hierauf wieder zu, so erfolgt das Leuchten nicht mehr. Macht man aber die als Kathode geschaltete Oxydschicht kurzzeitig zur Anode und hierauf wieder zur Kathode, so leuchtet sie wieder kurz auf. Aus diesem Versuch ergibt sich, daß sich die Schicht im aktiven und passiven Zustand unterscheiden muß. Sie verhält sich ähnlich wie die dicken Schichten[1]).

*B. Kontaktversuch mit einer Tantaloxydschicht.* Eine bis 100 Volt formierte Tantaloxydschicht wird getrocknet und in Quecksilber getaucht. Wird nun anodisch Spannung angelegt, so schlägt die Schicht bei etwa 1 Volt durch. Steckt man aber die Schicht anstatt in Quecksilber nach der Formierung in Woodmetall und legt Spannung an, so gibt es, wenn das Metall noch flüssig ist, wie beim Quecksilber gleich den Durchschlag. Läßt man dagegen das Metall erkalten, so hält die Schicht etwa die Formierungsspannung aus. Dieser Versuch stützt die Annahme, daß der Durchschlag

[1]) Theodor Rummel, ZS. f. Phys. **99**, 518, 1936. — [2]) Theodor Rummel, Die Naturwissenschaften **24**, 158, 1936.

bei flüssigen Elektroden nicht durch leichteren Elektronenaustritt aus dem Metall gedeutet werden kann. Bei flüssigen Elektroden dürfte die elektrostatische Anziehung zwischen dem Grundmetall und der flüssigen Belegung zum Durchschlag führen. Obwohl die Spannungen gering sind, so sind doch die Feldstärken infolge der geringen Schichtdicke sehr hoch. Wird mit einem Stab gegen die Schichten geklopft[1]), so wird dadurch wahrscheinlich die Schicht zerstört.

*C. Kathodisches Gasgeräusch.* Fertig formierte dünne Aluminiumoxydschichten, sowie Tantaloxydschichten wurden kathodisch geschaltet. In den Stromkreis wurde eine Drossel gelegt, deren zwei Klemmen zu einem Verstärker (400fach) führten. Sowie Spannung angelegt wurde, war in einem am Verstärker angeschlossenen Lautsprecher starkes Rauschen zu hören. Dieses Rauschen war z. B. bei einem Pt-Blech als Kathode bei gleicher Stromdichte nicht zu hören. Wurde nun ein mit einer durchlöcherten Lackschicht versehenes Blech als Kathode eingeschaltet, so war das Rauschen zu hören. Je feiner die künstlichen Poren gemacht wurden, desto stärker war das Rauschen.

Würde die Oxydschicht kompakt sein, so kämen drei Möglichkeiten in Frage: 1. Der Wasserstoff wird an der Oberfläche entwickelt, d. h. die Schicht wäre praktisch ein Leiter, sie müßte sich im Geräusch dann wie das Platinblech verhalten. Dies ist aber nicht der Fall. 2. Der Wasserstoff entwickelt sich am Grund und bleibt unter großem Druck absorbiert. Dies ist nicht der Fall, da die entwickelte Wasserstoffmenge in einem Meßzylinder aufgefangen gleich der an einer Elektrode aus V 4a-Stahl ist. 3. Der Wasserstoff entwickelt sich unten und diffundiert ohne Zuhilfenahme von Schichtporen heraus. Die an der Zelle entstehende und im Lautsprecher abgehörte Wechselspannung spricht jedoch für einen intermittierenden Vorgang.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann danke ich herzlich für seine Ratschläge und sein förderndes Interesse.

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **68**. 145. 1931.

# Der Lenard-Tomascheksche Betrag der Lichtablenkung im Schwerefeld.

Von **H. Hermann** in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. März 1936.)

In seiner Lehrbuchdarstellung über Energie und Gravitation[1]) hat Tomaschek unter Berufung auf Lenard die Hypothese vertreten, daß die Soldnersche Ablenkungsrechnung für den Lichtweg am Sonnenrand vorbei nur größenordnungsmäßig gelte, weil für Licht kein Einfluß der Gravitation in der Bewegungsrichtung anzunehmen sei, während ein transversaler Einfluß aus den Beobachtungstatsachen zweifellos folge.

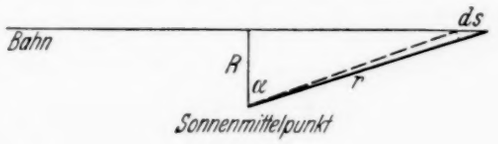



Fig. 1.

Da für diesen Einfluß zunächst, mit Tomascheks Eingangsworten, das gleiche Maß wie für materielle Massen unterzulegen sein wird[2]), läßt er sich berechnen. Der Unterschied im Ergebnis würde dabei auf der etwas längeren Laufzeit und der etwas größeren Transversalkomponente beruhen.

Eine erste Näherung, welche diese beiden Punkte noch nicht vollständig berücksichtigt, läßt sich sehr einfach wie folgt gewinnen.

Sei $ds$ das Bahnelement des Lichtweges, $\varrho$ sein Krümmungshalbmesser, so ist die gesuchte Ablenkung

$$\delta = \int \frac{ds}{\varrho}.$$

Sei $\alpha$ der Winkel zwischen dem Berührhalbmesser $R$ der Sonne zur Lichtbahn und dem Fahrstrahl $r$ eines Bahnpunktes, so ist die Transversalkomponente der Gravitationsbeschleunigung durch die Sonnenmasse $M$ und Gravitationskonstante $f$

$$\frac{c^2}{\varrho} = \frac{Mf}{r^2}\cos\alpha.$$

Nun ist die Gesamtablenkung so klein, daß $\cos\alpha$ in dem allein merkliche Beiträge zu ihr liefernden Bahnabschnitt in der Gegend der Sonne in erster

[1]) Grimsehls Lehrbuch der Physik, neubearb. von R. Tomaschek, 2. Band, 2. Teil: Materie und Äther. Leipzig 1936. § 44, S. 214—215. — [2]) Anders die der Lenard-Tomaschekschen ähnliche Mechanik von A. Popoff, ZS. f. Phys. **40**, 136, 1926, welche konstante Lichtgeschwindigkeit, keine *transversale* Masse des Lichtes, also keinen Transversaleffekt der Gravitation, aber auch keinen Beharrungswiderstand gegen Krümmung liefert (A. b. d. Korr.).

Näherung richtig bleibt, wenn die Bahn als Gerade behandelt wird, also $\cos\alpha = R:r$ eingeführt wird. Man erhält auf diese Weise den Ansatz

$$\mathrm{d}s = \frac{R\,\mathrm{d}\alpha}{\cos^2\alpha}, \qquad \frac{1}{r^2} = \frac{\cos^2\alpha}{R^2},$$

$$\delta = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{fM}{c^2 R}\cos\alpha\,\mathrm{d}\alpha = \frac{2Mf}{c^2 R} = \frac{2\gamma R}{c^2},$$

wo $\gamma$ die Schwerebeschleunigung an der Sonnenoberfläche bedeutet.

Dieser Ausdruck stimmt aber überein mit einem Näherungsausdruck für das Ergebnis der Soldnerschen Ablenkungsrechnung, und zwar ergibt er sich als Näherung, sowohl wenn man bei ihr für den Meistwert der Lichtgeschwindigkeit $c$ setzt, als wenn man das für den Mindestwert (bei $r = \infty$) tut[1]; im ersteren Falle ($c$ für $r = R$) besteht die Näherung darin, daß die Exzentrizität $\varepsilon$ der Hyperbelbahn, welche den Zahlenwert $5 \cdot 10^5$ hat, an Stelle von $\varepsilon + 1$ gesetzt wird. Von ähnlicher Geringfügigkeit müssen somit die Einflüsse sein, welche die strenge Rechnung nach Lenard-Tomaschek von obiger Näherung unterscheiden.

[1]) Vgl. H. Hermann, Unterrichtsbl. f. Math. u. Naturwiss. **33**, 207, 211, 331, 1927. Die Arbeit enthält eine ähnlich vereinfachte Ermittlung der relativistischen Periheldrehung mittels Refraktionsrechnung.

# Die Herstellung und die nähere Untersuchung einer neuen Alkaliionenquelle*).

Von **Jörgen Koch** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936.)

Eine leicht herstellbare Anode für Alkaliionenstrahlen mit großer äquipotentialer Oberfläche wird beschrieben. Als Ausgangsmaterial für die emittierende Substanz wird ausgeglühtes Wolframpulver mit dem Salz eines Alkalichlorides verwendet. Der Formierprozeß gestaltet sich sehr einfach. Der Reinheitsgrad der Ionenstrahlen in bezug auf fremde Alkaliionen ist bei Cs, Rb, K äußerst hoch. Die Anode gibt beim Glühen kaum Gas ab.

## *1. Einleitung.*

Für Versuche mit Alkaliionenstrahlen bietet sich die bequeme und vielfach verwendete Methode zur Herstellung der Ionen mit der Kunsmann-Anode. Diese Methode, bei der das Alkali als Ion von einer Eisenoberfläche verdampft, wurde von Kunsmann (1)[1]) bei einer Untersuchung über die Wirksamkeit einiger Eisenoxyd-Katalysatoren entdeckt. Kunsmann untersuchte die Ionenemission der Quellen in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur, und bald darauf führten er und seine Mitarbeiter die massenspektrographische Analyse der Ionenstrahlen durch (2) aus, deren Resultate noch besprochen werden sollen. Später wurde die an der ionenemittierenden Oberfläche adsorbierte Alkalimenge von Brewer bestimmt (3), sowie die Anzahl von Alkaliatomen, die ungeladen von der Oberfläche verdampfen (4).

Die vielen Arbeiten der letzten zehn Jahre mit Alkaliionen, bei welchen die Verfasser häufig die Kunsmann-Anode verwendet haben, die leichte Handhabe der Anode und deren vakuumtechnische Vorzüge haben die weiteren Untersuchungen über diese Art der Erzeugung von Ionen bedingt. Die Anode ist meist in ihrer ursprünglichen Form verwendet worden (Auftragen der emissionsfähigen Substanz auf eine stromdurchflossene Platinfolie). In einigen Fällen sind jedoch Konstruktionen mit größeren Vorzügen entwickelt worden (10).

*) Im Zusammenhang mit der nach dieser folgenden Arbeit der ZS. f. Phys.: „Versuche über Erscheinungen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche" von der Technischen Hochschule Berlin genehmigte Dissertation.

[1]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit, S. 684.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Kathodenzerstäubung gibt Lüder (5) eine Quelle an, bei der zum ersten Male reines Eisenpulver verwendet wird. Die Anode ist bemerkenswert wegen ihrer großen emittierenden Oberfläche und wegen der einfachen Herstellungsweise. Eine massenspektrographische Analyse der emittierten Ionenstrahlen einer solchen Quelle ist bisher nicht gemacht.

Die erwähnten Quellen wurden meistens in Verbindung mit einem magnetischen Vorzerleger benutzt, wodurch die Intensität, die für die Versuche zur Verfügung stand, stark herabgesetzt wurde, die Einheitlichkeit des Strahls jedoch sichergestellt ist, häufig aber auch ohne magnetische Vorzerlegung und ohne parallel laufende Versuche über die Zusammensetzung der Ionenstrahlen, die bei den verschiedenen Herstellungsverfahren und Ausgangsmaterialien stark variieren kann, wie es die wenigen massenspektrographischen Untersuchungen solcher Ionenquellen ergeben haben.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche mit Anoden mitgeteilt, bei denen als Ausgangsmaterial für die emittierende Substanz Wolframpulver (an Stelle von $Fe_3O_4$ oder Fe) verwendet wird. Die Emission wird ermöglicht durch Zusetzen eines Alkalichlorides zum Wolframpulver (Formieren der Anode). Die in dieser Zusammenstellung steckenden Möglichkeiten wurden näher untersucht. Das Ziel der Untersuchungen war die Herstellung einer besonders guten Ionenquelle, die sich für die in der nach dieser folgenden Arbeit der ZS. f. Phys. mitgeteilten Stoßversuche eignete.

Für die Durcharbeitung der Anode waren daher folgende Forderungen maßgebend gewesen:

1. Einheitlichkeit des Ionenstrahles in bezug auf die emittierte Ionensorte; 2. große emittierende äquipotentiale Fläche; 3. starker und dauerhafter Emissionsstrom; 4. geringe Gasabgabe; 5. bequeme Wiederherstellung der Emission, nachdem die Anode erschöpft ist; 6. große mechanische Stabilität und die Möglichkeit des leichten Auswechselns der Anoden.

Die massenspektrographische Untersuchung der Ionenstrahlen wurde an einem im Institut vorhandenen Thomsonschen Massenspektrographen durchgeführt (siehe Abschnitt IV). Der Massenspektrograph bewährte sich gut für die vorliegenden Messungen. Das große Auflösungsvermögen ließ eine genaue Festlegung der auftretenden Ionensorten zu. Die Kaliumisotope sind z. B. leicht trennbar.

Die Anoden, wie sie im folgenden beschrieben sind, wurden auch zur Herstellung der Ionenstrahlen für einige Untersuchungen über ionenoptische

Abbildungen mit elektrischen Linsen benutzt (6). Es wurde damals auf die spätere Beschreibung der Anoden, die für die Versuche verwendet worden waren, hingewiesen.

## *II. Die Herstellung der Anoden.*

Nach vielen Vorversuchen ergab sich die Form der Anode, deren Aufbau in der Fig. 1 gezeigt ist.

Die emittierende Oberfläche $F$ ist etwa 1 cm² groß. Die Schichtdicke des in den Topf $T$ hineingepreßten Wolframpulvers betrug 2 bis 2,5 mm. Für die glühenden Teile der Anode wurde ausschließlich Molybdänblech verwendet[1]). Der Topf $T$ kann zum Formieren der Anode nach oben herausgenommen werden. Der Glühkörper $G$ umschließt den Topf $T$ und wird gehalten von dem Molybdändraht $D$ (0,7 mm), um starke Wärmeabgabe zum Sockel $S$ zu verhindern. Auf dem Sockel ist ferner der Schutzring $R$ montiert, der zur günstigen Feldgestaltung vor der emittierenden Fläche dient. Der Sockel und der Schutzring sind aus Nickel, da diese beiden Teile relativ kalt bleiben, so daß eine starke Gasabgabe nicht eintritt. Die Glühwendel (0,3 mm W-Draht), die an einem Ende im Sockel befestigt ist, wird durch Quarzrohr (1 mm Durchmesser und 3 mm Länge) isoliert herausgeführt. Außerhalb des Glühkörpers ist der 3 mm-Draht durch einen zweiten verstärkt (die beiden Drähte sind mit dünnem Wolframdraht umwickelt), so daß die Zuführungen nicht glühen und mechanisch stabil sind, was beim Auswechseln der Wendel wichtig ist. Der Topf steht auf dem Molybdänblech $B$, das auf einem Ring aus Wolframdraht liegt, wodurch erfahrungsgemäß mehr Strahlung nach oben kommt, um die Fläche zu heizen. Die Teile aus Molybdän sind zusammengefaltet, während die Nickelteile punktgeschweißt sind. Die Anoden können leicht ausgewechselt werden.

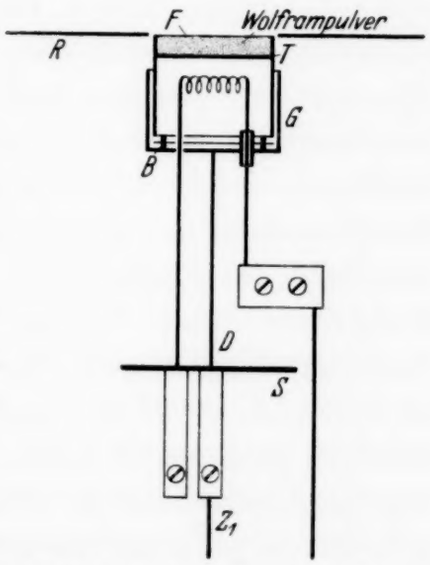



Fig. 1. Anodenaufbau (nat. Gr.).

[1]) Auch an dieser Stelle möchte ich der Osram G. m. b. H. für die Überlassung von Wolframpulver und der Deutschen Glühfaden-Fabrik für die verwendeten Molybdänbleche danken.

Nachdem die Anode zusammengebaut ist, wird sie bei sehr hoher Temperatur ausgeheizt, bevor ein Alkalisalz dem Wolframpulver zugesetzt wird. Da die glühenden Teile alle aus Wolfram oder aus Molybdän sind, kann die Anode so hoch geheizt werden, wie es die Wendel aushält.

Die Anode wurde beim Reinigungsprozeß mit etwa 100 Watt (8 Amp. bei 12,5 Volt) betrieben, was einer Temperatur der Wolframoberfläche von etwa $1550^0$ abs. entspricht. Hierbei entgasen die Blechteile und das Wolframpulver. Noch wichtiger ist, daß außerdem viele Verunreinigungen aus dem Wolframpulver herausverdampfen, die bei der hohen Temperatur einen großen Dampfdruck besitzen. Diese verdampfbaren Teile im Wolframpulver verlassen die Oberfläche als neutrale Atome oder als Ionen. (In geringem Abstand vor der Anode befand sich eine Nickelkathode zum Messen der Ionenströme.) Der Ionenstrom kann anfänglich beträchtlich sein, in der Größenordnung von einigen $10^{-4}$ Amp./cm$^2$ (bei $T = 1550^0$ abs.); er sinkt im Laufe der Zeit stark ab. Der Ionenstrom, dessen Ionen aus dem Anodenmaterial stammen, wird als Maß für den Reinheitsgrad des Anodenmaterials genommen. Erst wenn — bei einer Temperatur, die der späteren Betriebstemperatur der Anode entspricht — der Ionenstrom auf etwa $10^{-8}$ Amp./cm$^2$ herabgesunken ist, wird das Anodenmaterial als genügend ausgeglüht betrachtet, so daß die Anode formiert werden kann. Da die Ionenströme nach dem Formieren bei gleicher Temperatur etwa 100- bis 1000fach so groß sind, wird gewährleistet, daß die aus dem Anodenmaterial stammenden Fremdionen nur in verschwindend kleinem Prozentsatz vorhanden sind. Nach etwa sechs- bis achtstündigem Glühen ist der gewünschte Reinheitsgrad erreicht. Das Wolframpulver ist bei der hohen Temperatur zusammengesintert, kann jedoch leicht zum Mischen mit Alkalisalz aus dem Topf herausgenommen werden. Das Ausheizen geschah in einem Gefäß mit günstiger Abpumpvorrichtung.

### *III. Das Formieren der Anoden.*

### *Die Größe der emittierten Ionenströme.*

Die Anode kann jetzt — nach dieser einmaligen thermischen Vorbehandlung — formiert werden, d. h. zur Emission des betreffenden Alkaliions bereitgestellt werden. Das geschieht wie folgt: Der Topf $T$ (Fig. 1) wird mit einem sauberen Werkzeug herausgenommen, das Wolframpulver herausgeklopft und in einer Reibschale aufgelockert. Danach wird eine reichliche Menge (einige Vol.-%) des Alkalichlorides[1]) hinzugesetzt, dessen Ion die

[1]) Die Alkalichloride waren von Schering-Kahlbaum bezogen (Präparate zur Analyse).

Anode später emittieren soll. Die Mischung wird danach in den Topf schichtweise hineingedrückt und die Oberfläche geglättet.

Jetzt wird im Vakuum die Heizung der Anode langsam gesteigert, bis die Temperatur der Wolframoberfläche etwa 1100° abs. beträgt. Das überflüssige Salz verdampft schnell. (In der Tabelle 1 sind die Schmelzpunkte der Alkalichloride und einige Dampfdrucke bei den in Frage kommenden Temperaturen angegeben.)

Tabelle 1.

Schmelzpunkte der Alkalichloride.

| Salz | $T^0$ abs. |
|---|---|
| Li Cl | 979 |
| Na Cl | 1073 |
| K Cl | 1041 |
| Rb Cl | 990 |
| Cs Cl | 899 |

Einige Dampfdrucke der Alkalichloride.

| Salz | $T^0$ abs. | $p$ (mm) |
|---|---|---|
| Li Cl | 1154 | 4,0 |
| Na Cl | 1073 | 1,0 |
| K Cl | 1023 | 3,0 |
| Cs Cl | 1097 | 4,2 |
| (Rb Cl | 1415 | 55,0) |

Eine Ionenemission ist sofort meßbar. Bei gleicher Temperatur ist die emittierte Ionenmenge für jede Alkalisorte verschieden und steigt vom Lithium zum Caesium. Nachdem die Anode eine Weile bei einem Ionenstrom von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ Amp./cm² in Betrieb gewesen ist, wird sie abgekühlt. Bei dicker Wolframschicht und zu großer Salzmenge entstehen manchmal kleine Kanäle im Pulver. Wird dieses nach dem Erkalten noch einmal zusammengedrückt, dann bleibt die Oberfläche glatt und die Temperatur ist gleichmäßig. Die Anode ist jetzt zur weiteren Verwendung fertig.

Die Anode kann beliebig oft neu formiert werden; hierzu ist nur kurze Zeit erforderlich. Die Emissionseigenschaften der Anode leiden nicht unter der Aufbewahrung an Luft. Findet ein Lufteinbruch in die Apparatur bei geheizter Anode statt, so wird natürlich das Metall oxydiert. Die Emission ist zwar bei Wiederbenutzung der Anode nicht zerstört, jedoch gibt die Anode stark Gas ab und ein zu hoher Gasdruck im Kolben macht sich bemerkbar. Der ursprüngliche Zustand läßt sich wieder herstellen, indem die Anode wie zu Anfang auf 1550° abs. hochgeheizt wird. Es muß dann neues Salz zugesetzt werden.

Die Dauer der Ionenemission ist natürlich abhängig von der Größe des emittierten Stromes. So konnte bei einer *Kaliumanode* eine Emission von $3 \cdot 10^{-6}$ Amp./cm² über 35 Stunden lang gemessen werden. Die Emission hat eine fortgesetzt fallende Tendenz, was jedoch durch eine Nachstellung der Heizung korrigiert werden kann. Das ist — wie später gezeigt wird — mit dem Emissionsvorgang verknüpft.

Es können wesentlich größere Ströme der Anode entnommen werden (bis über $5 \cdot 10^{-5}$ Amp./cm$^2$), deren Dauer dann eben geringer ist als die oben angegebene Zeit. Die Emissionsverhältnisse sind noch günstiger bei Rubidium und Caesium als bei Kalium.

Die Angaben in der Literatur (1), (5), (9), (10), (11) über die Dauer der emittierten Ionenströme von anderen Anoden weichen stark voneinander ab und lassen sich wegen der verschiedenen Versuchsbedingungen schlecht vergleichen.

Für die erwähnten später unternommenen Stoßversuche mit Caesiumionen, bei denen die hier beschriebenen Anoden verwendet wurden, war die Frage nach dem Verdampfen neutraler Teilchen von wesentlicher Bedeutung. Es handelt sich dabei erstens um Verdampfen des zum Formieren verwendeten Alkalisalzes, zweitens um die Emission neutraler Alkaliatome (neben der Ionenemission).

Beträchtliche Mengen Alkalichlorid wurden nach dem ersten Hochheizen auf Betriebstemperatur nicht emittiert. Ein feiner Überzug an den der Anode gegenüberliegenden Metallteilen nach längerem Betrieb der Anode verriet jedoch, daß immer noch neutrale Teilchen verdampft wurden.

Die Frage, ob Alkaliatome verdampfen, konnte nicht experimentell entschieden werden. Brewer (4) hat starkes Verdampfen von Atomen aus den Kunsmannschen Katalysatoren festgestellt, besonders kurz nach dem Formieren der Substanz. Später soll die Menge von verdampfenden Atomen in jenem Falle nur etwa 1 % der fortgehenden Ionen betragen. Die Menge verdampfender neutraler Teilchen wurde hier nicht näher bestimmt. Um saubere Resultate zu erhalten, wurden bei den erwähnten Messungen Maßnahmen getroffen, um den Ionenstrahl von neutralen Teilchen zu befreien.

Der Formier- und Emissionsprozeß verläuft wie folgt: Das überschüssige Alkalisalz verdampft schnell beim ersten Heizen der Anode (Tabelle 1). Auf der Oberfläche der einzelnen Wolframkörnchen bleibt eine monoatomare Alkalischicht zurück, indem das Chlor vermutlich die Anode als Wolframchlorid — eventuell nach vorhergegangener Dissoziation des Salzes — verläßt. (Die Wolframchloride haben sehr große Dampfdrucke.) Die beim normalen Betrieb der Anode emittierten Ionen stammen aus dieser zurückgebliebenen monoatomaren Alkalischicht. Die Dichte der in diesem Fall adsorbierten Schicht ist nicht bestimmt worden. Die Messungen von Brewer geben an, daß seine Eisenoberfläche mit einer Schicht bedeckt war, deren Dichte nicht 1 % der dichtesten monoatomaren Lagerung der Atome überschritt (3).

Nach Versuchen von Langmuir (7) ist bekanntlich das Verhältnis der Anzahl verdampfender Atome zu Ionen aus einer monoatomaren Alkalischicht auf Wolfram von dessen Dichte abhängig, und zwar so, daß bei großer Bedeckung viele Atome, bei kleiner Bedeckung fast ausschließlich Ionen verdampfen. Hieraus entnahmen wir die Möglichkeit, daß neutrale Atome aus den Anoden verdampfen.

Bei der Emission von Ionen verarmt die äußerste Wolframschicht an Alkali, das von innen nachdiffundiert. Das Absinken der Emission geht parallel mit der geringeren Nachlieferung von Alkaliatomen von den tieferliegenden Wolframkörnchen.

### *IV. Die massenspektrographische Analyse der Ionenstrahlen.*

*1. Die Verwendung des Thomsonschen Massenspektrographen zur Untersuchung von Ionenstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit*[1]). Die Ionenstrahlen von den beschriebenen Anoden wurden auf ihre Zusammensetzung massenspektroskopisch untersucht. Die Analyse erfolgte mit einem Thomsonschen Massenspektrographen nach Lukanow und Schütze mit großem Auflösungsvermögen (8). Fig. 2 zeigt den Aufbau der Apparatur. Das Rohr $R$, in welchem ursprünglich eine Gasentladung zur Erzeugung der Ionen für den Kanalstrahl brannte, war für die vorliegenden Messungen dahin geändert worden, daß von unten her durch einen Schliff $S$ die Anoden eingeführt werden konnten. (Für das Brennen einer Gasentladung ist ein geschlossener Anodenzylinder und ein Rohr ohne Schliff zu empfehlen, jedoch konnten parallellaufend Aufnahmen mit Anoden und Gasentladungsaufnahmen gemacht werden.)

Um die nötige Sauberkeit der Metallteile im Rohr zu erreichen, und um ein gutes Vakuum zu erhalten, wurden der Anodenzylinder und der Schutzring in einem anderen Gefäß im Vakuum mit einem Glühsender ausgeheizt. Die Beschleunigungsspannung für die Ionen $E_i$ wurde von einem Gleichrichteraggregat für 20 kV und 0,5 Amp. geliefert, das jedoch bei den geringen Belastungen in diesem Falle äußerst konstante Spannung bis zu 27 kV lieferte. Die Anoden wurden mit einem Hochspannungsheiztransformator geheizt.

Der zwischen Anode und Kathode beschleunigte Ionenstrahl passierte zuerst den Kanal und wurde danach vom Diaphragma ausgeblendet, bevor die Ionen die Ablenkfelder durchquerten. Fig. 3 zeigt eine schematische

[1]) Die ersten Massenspektrogramme dieser Art wurden zusammen mit Herrn W. Schütze aufgenommen.

Darstellung der Strahlführung. Bei abgeschalteten Feldern treffen die Strahlen bei $D$ auf die photographische Platte[1]). Das magnetische Feld lenkt die Ionen in Richtung der positiven $x$-Achse ab, das elektrische in Richtung der positiven $y$-Achse. Ionen eines $m/e$-Wertes verteilen sich für den Fall, daß diese Ionen einer Gasentladung entstammen und also alle Geschwindigkeiten bis zur Maximalgeschwindigkeit $E_i$ vorhanden sind,

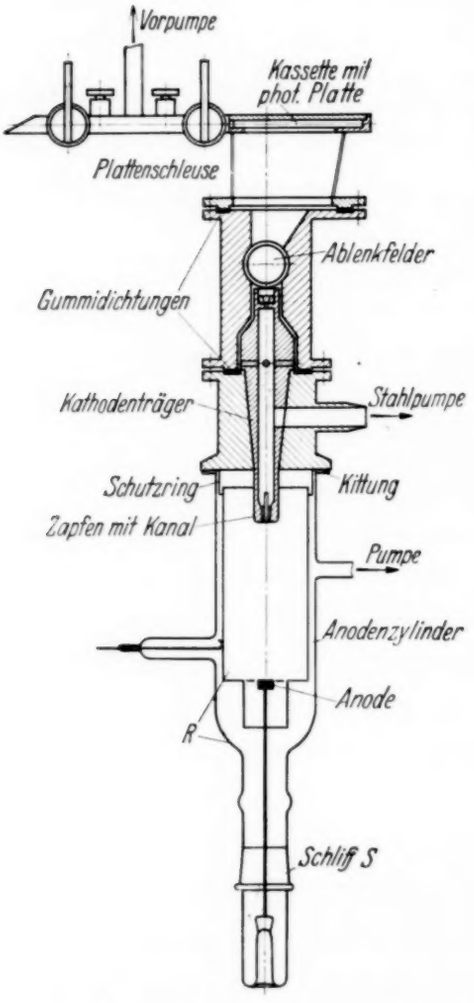



Fig. 2. Massenspektrograph nach Thomson. ($^1/_{10}$ nat. Gr.)

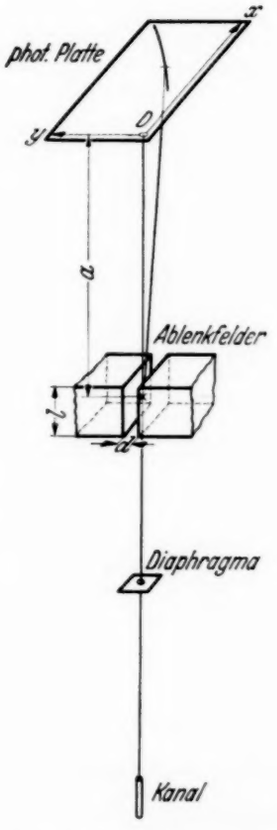



Fig. 3. Strahlengang im Massenspektrographen.

längs einer Parabel. Die magnetische und elektrische Ablenkung berechnet sich aus den Ablenkfeldern ($E_a, H$) und der Voltgeschwindigkeit der Ionen $E_i$ zu

$$x = \frac{a \cdot l \cdot H}{\sqrt{2 E_i}} \sqrt{\frac{e}{m}}; \quad y = \frac{a \cdot l}{2} \cdot \frac{E_a/d}{E_i} \tag{1}$$

[1]) Es wurden Schumann-Platten von Agfa verwendet.

($l$ = Länge der Polschuhe bzw. der Kondensatorplatten; $d$ = Abstand der Polschuhe bzw. der Kondensatorplatten; $a$ = Abstand der photographischen Platte bis zur Mitte der Felder). Für verschiedene Werte von $E_i$ ergeben sich die Koordinaten der Parabelpunkte für einen $m/e$-Wert.

Die im Massenspektrographen mit der Glühanode erzeugten Ionenstrahlen sind bezüglich der Geschwindigkeit äußerst monochromatisch im Gegensatz zu den Ionenstrahlen, die aus der Gasentladung stammen. Es




Fig. 4. Aufnahme von Parabelpunkten durch stufenweise Änderung der am Rohr liegenden Beschleunigungsspannung $E_i$. $E_a$ = const. $H$ = const.

Punktepaar: $^{39}K$ und $^{41}K$.

| Aufnahme Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Beschleunigungsspannung $E_i$ (kV) | 5 | 10 | 15 | ~ 23,2 | ~ 24,7 |
| Belichtungszeiten in Minuten | 30 | 20 | 15 | 13 | 10 |

wurde meist mit einer Spannung am Rohr $E_i$ von etwa 27 kV gearbeitet. (Die Austrittsgeschwindigkeit der Ionen spielt hiergegen keine Rolle.) Infolgedessen treten im Massenspektrogramm bei Benutzung von Glühanoden nur Punkte der Parabel auf.

Die Verteilung der Punkte längs einer Parabel für verschiedene Spannungen $E_i$ am Rohr bringt die Fig. 4. [Man sehe zunächst von dem eingerahmten Punktepaar ab[1]).] Die Aufnahmen Nr. 1 bis 5 sind mit einer Kaliumanode bei konstantem magnetischen und elektrischen Ablenkfeld gemacht und zeigen Punkte der Parabel für $m/e$ = 39 und 41 ($^{39}K$, $^{41}K$). Die Größe der nacheinander an das Rohr gelegten Beschleunigungsspannungen $E_i$ sind in der Abbildung angegeben.

[1]) Für sämtliche Punkte der Parabel war die elektrische Ablenkspannung $E_a$ = 400 Volt. Bei dem eingerahmten Punktepaar dagegen war eine Ablenkspannung von $E_a$ = 300 Volt verwendet.

Bei den Aufnahmen Nr. 4 und 5 ist die Spannungsänderung sehr gering gewählt, daher liegen die Punktepaare sehr dicht übereinander. Aufnahme Nr. 1 ist sehr schwach exponiert, so daß $^{41}K$ nicht zu sehen ist. Die Abbildung erinnert an Gasentladungsaufnahmen. Bei kontinuierlicher Änderung der Beschleunigungsspannung $E_i$ könnte man die ganze Parabel „zeichnen".

Die Punkte, die den verschiedenen $m/e$-Werten entsprechen, liegen für einen konstanten Wert von $E_i$ auf einer geraden Linie parallel zur $x$-Achse verteilt. Will man dieselbe Platte für mehrere derartige Aufnahmen verwenden, so variiert man — bei sonst konstanten Verhältnissen — die

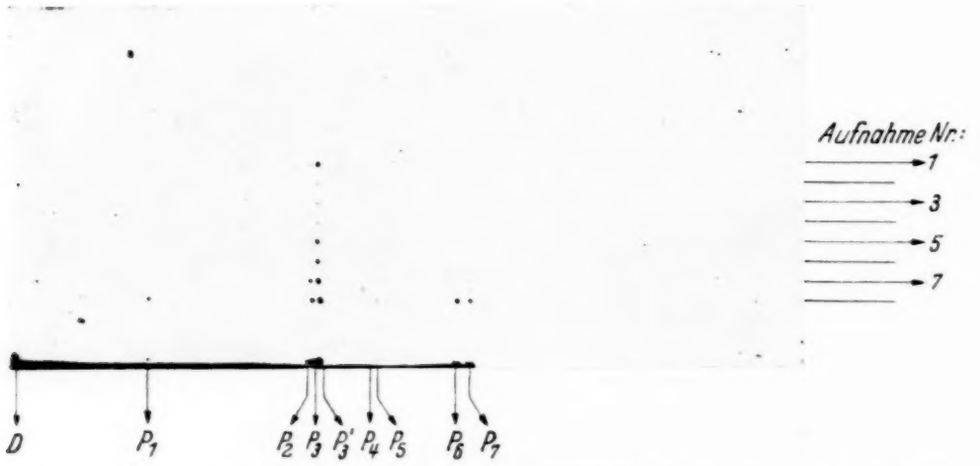



Fig. 5. Die Verwendung des Thomsonschen Massenspektrographen für Aufnahmen mit Glühanoden. $E_i$ = const, $H$ = const, $E_a$ in Stufen von je 100 Volt variiert. Die Punkte $P_2$ $P_4$ $P_5$ kamen in der Originalaufnahme stärker heraus. (Siehe auch Tabelle 3.)

elektrische Ablenkspannung $E_a$ in Stufen von z. B. je 100 Volt. Der Ausdruck für die $y$-Komponente [Gleichung (1)] zeigt, daß diese proportional $E_a$ ist. Dadurch entstehen mehrere übereinanderliegende Reihen von Punkten: jede Reihe entspricht einer Aufnahme. Die derartige Ausnutzung der Platte zeigt die Fig. 5. Die Aufnahmen sind mit einer Kaliumanode gemacht worden: man sieht bei der Aufnahme Nr. 1 (oberste horizontale Reihe) die beiden Kaliumisotope. In dieser Reihe sind keine weiteren Punkte sichtbar. Bei der untersten Reihe — Aufnahme Nr. 8 — hingegen treten weitere Punkte auf: insgesamt sind acht verschiedene Ionensorten zu sehen, deren Auftreten später im Text noch besprochen wird.

Das Fehlen von Parabeln bei den beiden gezeigten Aufnahmen zeugt für das extrem hohe Vakuum im Rohr. Bei geringen Gasmengen würden die Ionen von der Anode oder die von ihnen an der Kathode ausgelösten Elektronen die Atome im Gasraum ionisieren, die dann ihrem Entstehungsorte entsprechend nur einen Bruchteil der Maximalgeschwindigkeit erreichen und sich als Parabelschwänze bemerkbar machen würden.

*2. Die Untersuchungen an den einzelnen Anoden.* Im folgenden werden die Resultate besprochen, die an den einzelnen Anoden — für jede Alkalisorte eine besondere Anode — gewonnen wurden. Einige Anoden waren mehrmals formiert worden, bevor sie untersucht wurden. Die „Belichtungszeiten" variieren mit der Intensität des emittierten Ionenstrahls und mit dem Durchmesser des Kanals, liegen aber meistens zwischen 10 und 30 min.

*a) Cs-Anode.* Die Fig. 6 zeigt Aufnahmen einer Anode, die mit CsCl formiert war. Nachstehende Tabelle 2[1]) gibt eine Übersicht der Versuchsdaten. Bei der Aufnahme Nr. 1 (oberste Horizontalreihe) ist die Anode mit

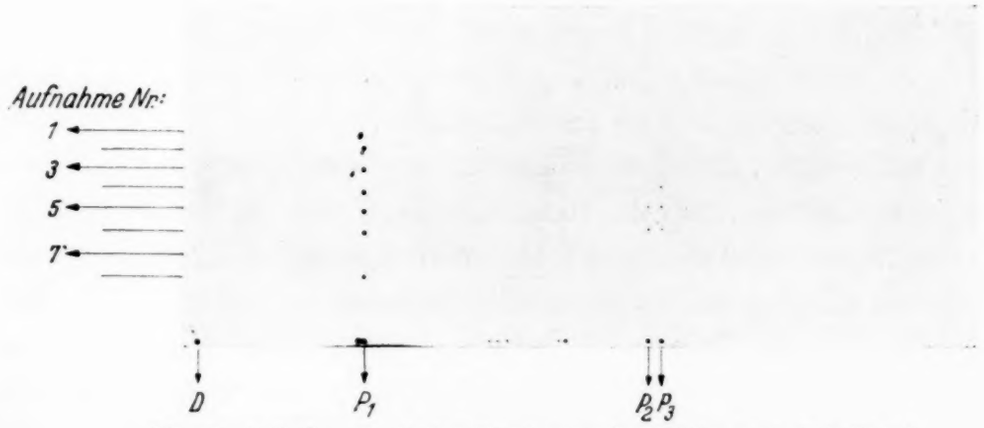



Fig. 6. Aufnahmen mit der Caesiumanode. (Siehe auch Tabelle 2.)

$i_h = 0{,}42$ Amp. geheizt. Man sieht auf der Platte keine Spuren anderer Ionensorten, insbesondere keine Verunreinigungen durch andere Alkaliionen. Zur Untersuchung, ob dies Ergebnis auch bei höheren Temperaturen der Anode sich bestätigte, wurde die Heizung bei den Aufnahmen Nr. 2 bis 6 erhöht. (Bei der Aufnahme Nr. 2 hat die Beschleunigungsspannung $E_i$ geschwankt, wodurch mehrere Punkte der an dieser Stelle der Platte sehr

Tabelle 2. (Zur Fig. 6; Cs-Anode.) $E_i \sim 27$ kV; Magnetstrom 1,45 Amp.

| Aufnahme Nr. | $E_a$ | $i_h$ | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|
| 1 | 1000 Volt | 0,42 Amp. | 20 min. |
| 2 | 900 „ | 0,47 „ | 20 „ |
| 3 | 800 „ | 0,50 „ | 13 „ |
| 4 | 700 „ | 0,53 „ | 10 „ |
| 5 | 600 „ | 0,56 „ | 6 „ |
| 6 | 500 „ | 0,60 „ | 2 „ |
| 7 | 400 „ | 0,60 „ | 5 sec. |
| 8 | 300 „ | 0,42 „ | 20 min. |

[1]) $i_h$ = Heizstrom, in der Primärwicklung des Heiztransformators gemessen.

steilen Parabel entstanden sind.) Da die „Belichtungszeiten" verschieden sind, dürfen die Schwärzungen nur innerhalb einer Aufnahme verglichen werden. Man sieht nun, daß bei Nr. 4 bis 6 weitere Punkte ($P_2$, $P_3$) auftreten. Eine Berechnung aus deren Lage in bezug auf den Punkt $D$ ($x$-Koordinate der Punkte) ordnet sie den $m/e$-Werten 18 und 17 zu. Auch bei den später besprochenen Anoden treten diese Ionensorten auf, in beträchtlichen Mengen jedoch (wie hier) immer erst bei Temperaturen von über $1250^0$ abs., die einer Heizung der Anode von $i_h > 0{,}5$ Amp. entspricht (siehe Tabelle 2).

Bei diesen hohen Temperaturen wird man normalerweise die Anoden nicht betreiben, da die Dauer der Emission dann sehr kurz ist. Man darf also bei einer Messung, wo Alkaliionen allein emittiert werden sollen, die erwähnte Temperatur nicht überschreiten. Wir werden noch in einem besonderen Kapitel (Abschnitt IV, 4) auf das Entstehen der Ionensorten mit den $m/e$-Werten 18 und 17 zurückkommen.

Die Aufnahme Nr. 7 zeigt versuchsweise die Schwärzung bei einer „Belichtung" von nur 5 sec. Bei der Aufnahme Nr. 8 sind die Versuchsbedingungen von Nr. 1 wieder hergestellt. Die geringere Schwärzung zeigt, daß die Anode bei den hohen Temperaturen tatsächlich überhitzt gewesen ist und dadurch stark an Emissionsvermögen eingebüßt hat.

*b)* Rb-*Anode.* Ähnliche Messungen wurden am Rb wiederholt. Die Fig. 7 zeigt eine der Aufnahmen. Der Kanal des Massenspektrographen ist




Fig. 7. Aufnahme mit der Rubidiumanode.

bei diesen Messungen etwas weiter gemacht; daher ist der von den Ionen getroffene Fleck größer als bisher. Die Rubidiumisotope sind nicht getrennt. Ihr Vorhandensein macht sich jedoch dadurch bemerkbar, daß der Durchmesser des Fleckes in Richtung der $x$-Achse am größten ist.

*c)* K-*Anode.* Die Messungen mit der Kaliumanode zeigen die schon in der Fig. 5 gebrachten Aufnahmen (siehe auch Tabelle 3). Bei der Aufnahme Nr. 1 ist die Anode auf die Temperatur gebracht, die eine dauernde Stromentnahme gestattet. Man sieht zwei Punkte dicht nebeneinander, die den beiden Kaliumisotopen $^{39}$K und $^{41}$K entsprechen, die sehr gut aufgelöst sind. Sonst sind bei dieser Aufnahme keinerlei Verunreinigungen zu

sehen. Bei den Aufnahmen Nr. 2, 3 und 4 sind die „Belichtungszeiten" derart gewählt, daß sie 6, 8 und 7% von der „Belichtungszeit" der Aufnahme Nr. 1 betragen. Es war die Absicht, durch Vergleich der hierdurch erzielten Schwärzungen des Kaliumisotops $^{39}K$ mit der des $^{41}K$ der Aufnahme Nr. 1 angenähert die Häufigkeit $H$ des Kaliumisotops 41 im Ionenstrahl zu bestimmen. Hiernach ist $H < 8\%$.

Tabelle 3. (Zur Fig. 5; K-Anode.) $E_i \sim 27$ kV; Magnetstrom 1,5 Amp.

| Aufnahme Nr. | $E_a$ | $i_h$ | Belichtungszeit |
|---|---|---|---|
| 1 | 1000 Volt | 0,435 Amp. | 30 min |
| 2 | 900 „ | 0,435 „ | 108 sec = 6% von 30 min. |
| 3 | 800 „ | 0,435 „ | 144 „ = 8% „ 30 „ |
| 4 | 700 „ | 0,435 „ | 126 „ = 7% „ 30 „ |
| 5 | 600 „ | 0,435 „ | 10 min |
| 6 | 500 „ | 0,46 „ | 10 „ |
| 7 | 400 „ | 0,50—0,51 Amp. | 10 „ |
| 8 | 300 „ | 0,54—0,56 „ | 10 „ |

Die Aufnahme Nr. 5 hat die gleiche Heizung der Anode wir Nr. 1, jedoch 10 min „Belichtungszeit". Bei den Aufnahmen Nr. 6 bis 8 ist die „Belichtungszeit" beibehalten, die Heizung der Anode ist aber fortlaufend gesteigert worden, um auch hier zu kontrollieren, ob andere Ionensorten auftreten. In der Tat sind bei der Aufnahme Nr. 8 die $m/e$-Werte 201, 44, 29, 28, 18 und 17 vorhanden, die den Ionen $Hg^+$, $(CO_2)^+$, $(COH)^+$, $(CO)^+$, $(H_2O)^+$ und $(OH)^+$ zugesprochen werden. Wie erwähnt, soll das Auftreten dieser Ionensorten noch Gegenstand der näheren Diskussion sein. Auch hier wird bestätigt, daß die Fremdionen erst bei Temperaturen von über 1250° abs. in beträchtlichen Mengen auftreten. Die Aufnahmen der Fig. 5 lassen erkennen, daß die Menge von anderen Alkaliionen gegen die des Kaliums verschwindend klein ist.

*d)* Na-*Anode*. Versuche mit einer Natriumanode ergaben sofort Schwierigkeiten in der Herstellung reiner Na-Ionenstrahlen. Die Aufnahmen der in gleicher Weise wie früher formierten Anode zeigten starke Mengen von K. Es konnte gezeigt werden, daß diese Verunreinigung von Kaliumbeimengungen im NaCl, das zum Formieren verwendet wurde, herstammte. Durch zahlreiche Versuche wurde probiert, die Menge an eingeschlossenem Kalium zu verkleinern. Dieses geschah durch Verdampfung der in der Anode vorhandenen Alkalimengen, indem die Anode längere Zeit in Betrieb gehalten wurde bei einer Temperatur, die dicht über dem Schmelzpunkt des NaCl lag, in der Vermutung, daß die Kaliumverunreinigungen stärker entweichen als die des Na selbst. Es ist klar, daß die Anode an Emissions-

vermögen hierbei einbüßte. Es gelang hierdurch, die Beteiligung von Kaliumionen an dem Gesamtstrom wesentlich herunterzudrücken; es gelang aber nicht, angenähert so einheitliche Ionenstrahlen mit Natrium herzustellen, wie es bei Cs, Rb und K der Fall war.

Eine chemische Vorbearbeitung des zum Formieren zu verwendenden NaCl (Entfernung der Kaliumbeimengungen) wäre der richtige weitere Weg zum Ziel. Die Untersuchungen wurden bisher in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

*e)* Li-*Anode*. Ähnliche Erscheinungen traten bei der Untersuchung einer mit LiCl formierten Anode auf. Die Verunreinigungen erschienen hier in noch erhöhterem Maße. Es wurde auch in diesem Falle vorläufig darauf verzichtet, die Emissionsverhältnisse bei einer Reinigung des betreffenden Salzes zu verfolgen.

*3. Vergleich mit Ionenquellen anderer Autoren.* Aus den gezeigten Massenspektrogrammen ist der hohe Reinheitsgrad der Ionenstrahlen bei Cs, Rb und K ersichtlich, insbesondere treten keine Verunreinigungen durch fremde *Alkaliionen* in störendem Maße auf. Da die Gradationskurven der verwendeten Schumann-Platten für die hier vorhandenen Ionensorten nicht bekannt sind, lassen sich keine Aussagen machen über den genauen Reinheitsgrad der Ionenstrahlen. Bei normalem Betrieb der Anoden werden die Temperaturen, bei denen die nicht alkalischen Ionensorten auftreten, wie bereits erwähnt, nicht erreicht. Bei der beschriebenen Herstellung der Anoden (Behandlung vor dem Formieren) scheint es sichergestellt, daß die Verunreinigungen bei der Na- und der Li-Anode aus dem zugesetzten Salze stammen, obwohl nicht direkt gezeigt wurde, daß die Verhältnisse durch chemisches Raffinieren des Salzes verbessert werden konnten. Es ist daher denkbar, daß die Anoden sich auch als geeignete Quellen zur Emission reiner Natrium- und Lithiumionenstrahlen erweisen werden bei richtiger Vorbehandlung der Salze.

Eingehendere Messungen der Zusammensetzung von Ionenstrahlen der Kunsmann-Anode sind von Kunsmann und seinen Mitarbeitern (2), Beeck (9), Nordmeyer (10) und Gille (11) gemacht worden. In allen Fällen wurden Massenspektrographen der Dempsterschen Bauart in verschiedener Ausführung verwendet. Die Herstellung der Quellen weicht nicht stark von der ursprünglichen Form ab: Ausgangsmaterial $Fe_2O_3$ mit Zusatz von Alkalisalz, Auftragen der Substanz auf einer Platinfolie und meistens Reduktion in $H_2$ etwa 20 Stunden lang. Nordmeyer geht ebenfalls von $Fe_2O_3$ aus und schmilzt dieses im elektrischen Ofen vor der Reduktion. Er verwendet eine neue Form des Anodenaufbaues.

Die Kunsmannschen Messungen zeigen einen sehr sauberen K-Strahl. Bei Na tritt K stark auf. Auch bei Rb ist eine K-Verunreinigung vorhanden. Cs wird, nachdem die Anode einige Zeit glüht, K-frei, während aber das Rb nicht verschwindet. Die Messungen von Beeck zeigen Na mit einer beträchtlichen Menge K. Es wird darauf hingewiesen, daß bei den anderen Anoden stets Na auftrat. Nordmeyer erhält ebenfalls einen sehr sauberen K-Strahl mit äußerst wenig Na. Gille hat Messungen an sämtlichen Alkalien durchgeführt. Der Verfasser gibt als Verunreinigungen einer Cs-Anode Na und K an, die 2 bis 10% des Gesamtstromes, je nach Temperatur der Anode ausmachen.

Die Zusammensetzung der Ionenstrahlen ist demnach sehr verschieden. Der Grund kann darin zu finden sein, daß Ausgangsmaterialien verschiedener Güte verwendet worden sind. Die Reinheit der Emission ist auch manchmal abhängig von der Temperatur der Ionenquelle. Eine massenspektrographische Kontrolle der zuletzt besprochenen Ionenquellen ist unbedingt erforderlich, wo es auf große Sauberkeit des Ionenstrahles ankommt.

*4. Über das Vorhandensein nichtalkalischer Ionensorten*[1]). Beim Durchsprechen der Massenspektrogramme der einzelnen Anoden (Abschnitt IV, 2) wurde schon auf das Auftreten von Ionen der $m/e$-Werte 201, 44, 29, 28, 18 und 17 hingewiesen, die den Ionen $Hg^+$, $(CO_2)^+$, $(COH)^+$, $(CO)^+$, $(H_2O)^+$ und $(OH)^+$ zugesprochen werden[2]).

Die Tatsache, daß diese Ionen nur mit der Maximalenergie $E_i$ vorkommen (Punkt ohne Parabelschwanz), legt die Deutung nahe, daß sie an der heißen Wolframoberfläche entstanden sind. Es läßt sich bei diesen Versuchen nicht entscheiden, ob die Atome, die ionisiert werden, aus dem Anodeninnern (wie die ionisierten Alkaliatome) herstammen, oder ob sie beim Auftreffen aus dem Gasraum auf die Wolframoberfläche gebildet werden.

Die massenspektrographische Aufnahme mit einer Anode bei Vorhandensein von Hg-Dampf im Rohr (Druck etwa 0,002 mm Hg) zeigt einen sehr schwarzen Punkt mit einem $m/e$-Wert 201 ($Hg^+$) und daran anschließend die Hg-Parabel. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei Anwesenheit anderer Gase gefunden (z. B. CO). Durch diese Versuche wird die Annahme gestützt, daß auch die zuerst erwähnten Ionensorten durch Ionisation von Atomen, die auf die Oberfläche treffen, gebildet werden.

Es muß der näheren Untersuchung vorbehalten bleiben, quantitative Resultate zu bringen: Bestimmung der entstandenen Ionensorten und

[1]) Die Erscheinung des Auftretens von nichtalkalischen Ionensorten wurde schon bei den in der Fußnote S. 675 erwähnten Aufnahmen gefunden. — [2]) Vgl. Fig. 5, Aufnahme 8 und Fig. 6, Aufnahme 4, 5, 6.

-anzahl in Abhängigkeit vom Gasdruck und von der Temperatur der Oberfläche. Die bisherigen Versuche lassen nur einige rechnerische Abschätzungen zu, die für die weitere Bearbeitung von Bedeutung sind.

### *V. Zusammenfassung der Ergebnisse.*

Wolframpulver in Verbindung mit dem Chlorid eines Alkalisalzes erweist sich als geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung von stark ionenemittierenden Glühanoden. Das Wolframpulver wird durch Erhitzen auf hohe Temperatur gereinigt (etwa $1550^0$ abs.). Der Formierprozeß gestaltet sich besonders einfach, so daß eine erschöpfte Anode in ganz kurzer Zeit wieder emissionsfähig gemacht werden kann. Die emittierende Oberfläche der strahlungsgeheizten äquipotentialen Anode beträgt 1 $cm^2$. Bei einer Kaliumanode konnte ein Ionenstrom von $3 \cdot 10^{-6}$ Amp./$cm^2$ über 35 Stunden lang gemessen werden.

Zur massenspektroskopischen Analyse der Ionenstrahlen wird ein Massenspektrograph nach Thomson verwendet. Die Versuche zeigen, daß die Ionenstrahlen von einer Cs-, Rb- und K-Anode äußerst einheitlich sind: fremde Ionensorten treten nicht auf bei Temperaturen, die eine dauerhafte Stromentnahme gestatten. Bei höheren Temperaturen ($> 1250^0$ abs) findet offenbar eine Ionisation der im Kolben vorhandenen Gasatome und Moleküle an der heißen Wolframoberfläche statt. Nähere Resultate hierüber wurden nicht ermittelt.

Eine Caesiumanode der hier beschriebenen Bauart wurde zur Herstellung der Ionenstrahlen für einige Stoßversuche verwendet[1]). Auch bei Messungen über ionenoptische Abbildungen erwies sich die Anode als ein geeignetes Mittel zur Herstellung von Alkaliionenstrahlen (6).

Die beschriebenen Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg durchgeführt; dem Leiter des Instituts Prof. G. Hertz möchte ich meinen Dank für wertvolle Ratschläge aussprechen.

### *Literaturverzeichnis.*

1) C. H. Kunsmann, Phys. Rev. **25**, 892, 1925; **27**, 249, 1926. — 2) Henry A. Barton, Gaylord P. Harnwell u. C. H. Kunsman, ebenda **27**, 739, 1926. — 3) A. K. Brewer, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 74, 1931. — 4) A. K. Brewer, Journ. Chem. Phys. **2**, 116, 1934. — 5) H. Lüder, ZS. f. Phys. **97**, 158, 1935. — 6) J. Koch und W. Walcher, ebenda **97**, 131, 1935. — 7) J. B. Taylor und I. Langmuir, Phys. Rev. **44**, 423, 1933. — 8) H. Lukanow u. W. Schütze, ZS. f. Phys. **82**, 610, 1933. — 9) O. Beeck, Ann. d. Phys. **6**, 1001, 1930. — 10) M. Nordmeyer, ebenda **16**, 706, 1933. — 11) G. Gille, ebenda **21**, 443, 1934.

*Berlin-Charlottenburg*, im Februar 1936.

[1]) Siehe folgende Arbeit.

# Versuche über Erscheinungen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche*).

Von **Jörgen Koch** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1936.)

Reflexion und Elektronenauslösung beim Auftreffen von langsamen Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche werden untersucht. Die Ionenreflexion ist in diesem Falle besonders stark. Durch das Anlagern der auftreffenden Ionen an die Wolframoberfläche werden die Oberflächeneigenschaften verändert: Die Menge reflektierter Ionen und ausgelöster Elektronen ändert sich im Laufe des Beschusses mit Ionen, streben jedoch einem festen Wert zu. Beim Erreichen dieser „Sättigung" ist die an der Wolframoberfläche adsorbierte Cs-Schicht höchstens 0,1 monoatomar. Das Vorhandensein dieser Cs-Schicht ist auch dadurch nachweisbar, daß die adsorbierten Atome beim schnellen Erhitzen der Oberfläche in Form von Ionen verdampfen. — Die Anzahl ausgelöster Elektronen pro 100 Cs-Ionen (200 bis 1000 e-Volt Geschwindigkeit) an einer ungeglühten Ni-Oberfläche wird angegeben.

## *I. Einleitung.*

Beim Auftreffen von langsamen positiven Ionen auf eine Metalloberfläche werden Elektronen ausgelöst und ein Teil der Ionen reflektiert. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine nähere Untersuchung dieser Erscheinungen unter möglichst sauberen Bedingungen durchzuführen. Hierzu gehört einmal die Einheitlichkeit des Ionenstrahls in bezug auf Ionenart und -geschwindigkeit, zweitens eine saubere Metalloberfläche, deren Zustand, wenn auch nicht physikalisch genau beschreibbar, so doch durch die Behandlungsweise eindeutig festgelegt ist. Es sollte ferner besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, festzustellen, ob eine Veränderung der ausgelösten Emission durch die Anlagerung der auftreffenden Ionen stattfindet, da der Aufbau einer Alkalischicht eine wesentliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften bedeutet.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde als Metall Wolfram gewählt. Bei der Verwendung von Caesiumionen sollten Oberflächenveränderungen am stärksten bemerkbar sein; ferner war die Möglichkeit gegeben, die Wolframoberfläche durch Glühen von einer Alkalischicht zu befreien. Als Ionenquelle wurde eine Cs-Anode verwendet, deren Herstellung und

*) Im Zusammenhang mit der vor dieser stehenden Arbeit der ZS. f. Phys.: „Die Herstellung und die nähere Untersuchung einer neuen Alkali-Ionenquelle" von der Technischen Hochschule Berlin genehmigte Dissertation.

Eigenschaften in der vorhergehenden Arbeit dieser Zeitschrift genau beschrieben sind. Die Anode erwies sich für die Versuche als äußerst geeignet.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete (1)[1]) benutzten noch Ionenstrahlen verschiedener Massenzusammensetzung und verwendeten wenig Sorgfalt auf den Zustand der Oberfläche. Spätere Messungen legten Wert auf die Einheitlichkeit des Ionenstrahles. Der Einfluß der Metalloberfläche wurde untersucht. Von diesen Arbeiten sind einmal die Messungen mit Edelgasionen (2) wegen ihrer außerordentlich großen Ionisierungsarbeit besonders bemerkenswert, ferner die Arbeiten mit Protonen (3) wegen ihres geringen Ionendurchmessers und ihrer kleinen Masse. Die dritte Gruppe (4), zu der auch die vorliegende Arbeit gehört, verwendet Alkaliionen aus thermischen Quellen. Die Ionisierungsarbeiten dieser Ionen sind sehr klein, in dem hier beschriebenen Falle kleiner als die Elektronenaustrittsarbeit von Wolfram.

Die Ergebnisse mit Alkaliionen der verschiedenen Autoren weichen noch voneinander stark ab. Der Grund ist in den undefinierten Versuchsbedingungen zu suchen. Eine Arbeit von Oliphant mit Alkaliionen (5) berührt die Frage des Einflusses der sich an der Oberfläche anlagernden Alkaliatome auf den Vorgang der Elektronenauslösung. Das Hauptgewicht der Arbeit wird jedoch auf den Einfluß von Gasschichten gelegt.

Die Frage des Aufbaues von Alkalischichten auf Metalloberflächen durch Beschuß mit Alkaliionen wurde weiterhin von Brewer (6) behandelt. Als Kriterium für den Zustand der Fläche wird dort die photoelektrische Ausbeute einer Hg-Linie benutzt.

Im folgenden sind die hier benutzte Apparatur, die Meßmethode und die damit gewonnenen Ergebnisse beschrieben.

## *II. Versuchsanordnung.*

Bei der Beschreibung der Ionenquelle zur Herstellung der Cs-Ionenstrahlen wurde darauf hingewiesen, daß neutrale Teilchen (neutrale Alkaliatome und das zum Formieren der Anode verwendete Alkalisalz) aus der Anode verdampfen (Emission neutraler Teilchen mit Geschwindigkeiten $< 0{,}5$ Volt). Wenn auch die Mengen nach kurzem Glühen der Anode klein sind, so werden sie doch genügen, um in kurzer Zeit Schichten von mehreren Atomlagen an gegenüberliegenden kalten Flächen zu erzeugen. Um also die zu untersuchende Wolframoberfläche sauber zu erhalten, und um eine

[1]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit, S. 701.

Veränderung derselben allein auf den Einfluß der auftreffenden Caesiumionen zurückführen zu können, mußte der Ionenstrahl erst von den neutralen Teilchen befreit werden. Dies geschah durch Führung des Ionenstrahles auf einem Bogen zwischen den Platten eines Zylinderkondensators.

Die Fig. 1 zeigt den verwendeten Aufbau. Die Ionen werden im Raum $R_1$ erzeugt, in welchen die Caesiumanode $A$ durch einen Schliff eingeführt werden kann. Gegenüber der emittierenden Fläche der Anode (die auf der

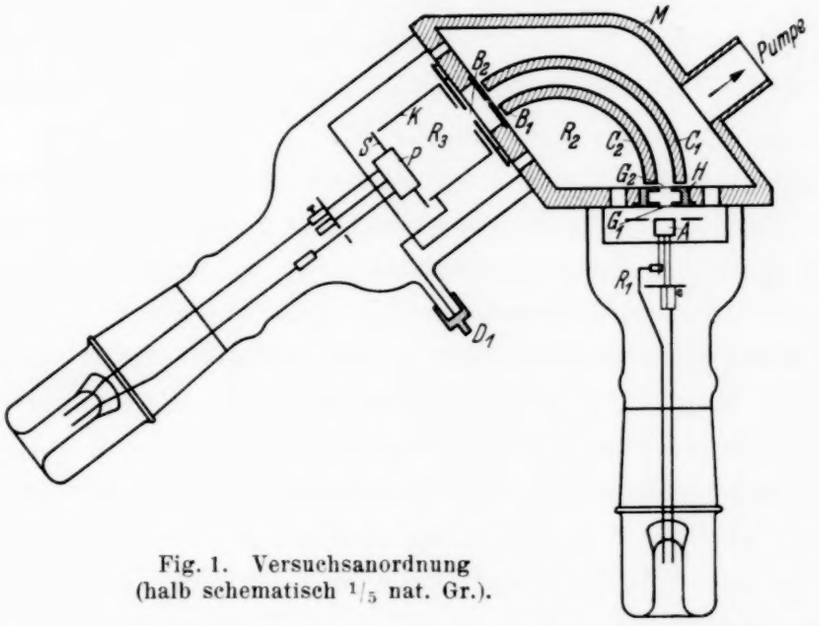



Fig. 1. Versuchsanordnung (halb schematisch $^1/_5$ nat. Gr.).

Beschleunigungsspannung $E_i$ liegt) befindet sich ein Gitter $G_1$ (auf Erdpotential). Die zwischen Anode und Gitter beschleunigten Ionen treten nach dem Durchgang durch die Gitter $G_1$ und das ebenfalls geerdete Gitter $G_2$ in den Raum zwischen den Kondensatorplatten $C_1$ und $C_2$, in welchem ein elektrisches Feld herrscht, das auf den Mittelpunkt der Kreisplatten gerichtet ist. Der Ionenstrahl wird in einem Bogen weitergeführt, während die neutralen Teilchen ihre Bahn geradlinig fortsetzen und an der Platte $C_1$ kondensieren[1]). Der Strahl wird beim Verlassen des Raumes $R_2$ durch die Blende $B_1$ ausgeblendet. Danach treten die Ionen in den Meßraum $R_3$. Die Blende $B_2$ schützt den Käfig $K$ vor eventuell an $B_1$ gestreuten Teilchen. Die Ionen treffen jetzt auf die Metallplatte $P$[2]), die ebenfalls geerdet ist. Die hier ausgelösten Elektronen oder die reflektierten Ionen werden mit

[1]) Der Niederschlag rief keine bemerkbaren Störungen des elektrischen Feldes zwischen den Kondensatorplatten hervor. — [2]) Die Bezeichnung Platte für das von den Ionen getroffene Metall ist der Analogie halber in dieser Arbeit von anderen Autoren übernommen.

Hilfe des Käfigs $K$ aufgefangen, der auf positive oder negative Spannung $E_K$ gegenüber $P$ gebracht werden kann.

Der Teil der Apparatur, in welchem der Zylinderkondensator sich befindet, ist aus Messing. Die Pumpleitung von 30 mm Durchmesser setzt hier an und führt über einen Hahn mit 12 mm Bohrung zur Hg-Falle, einer Stahlpumpe und einer hinter dieser liegenden dreistufigen Glasdiffusionspumpe. Der Druck $P_v$ wurde im Vorvakuum der Stahlpumpe kontrolliert, also zwischen den beiden Pumpen, und betrug weniger als $P_v = 5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. Die Wände des Anodenraumes $R_1$ und des Meßraumes $R_3$ waren Glaszylinder, die in den Messingblock eingekittet und mit Schliffen für die Anode und die Platte versehen waren. Diese beiden Räume wurden evakuiert durch Bohrungen zum Raume $R_2$.

Der Gitterhalter $H$ konnte leicht ausgewechselt werden, um verschiedene Gitter zu probieren. Der Zylinderkondensator war auf Bernsteinstücken aufgebaut und die Kondensatorplatten $C_1$, $C_2$ wurden von Zwischenstücken auf konstanten Plattenabstand justiert. Die Blende $B_2$ im Meßraum war auf Quarzplatten montiert, und der Käfig $K$, dessen Isolation besonders gut sein mußte, war auf Stäben aus klarem Quarz aufgebaut. Der Käfig war mit der Durchführung $D_1$ verbunden.

Die Platte $P$ konnte nach dem bei der Anode verwendeten Prinzip geheizt werden. Die Fig. 2 zeigt den Aufbau, der eine hohe und schnelle Erwärmung der Wolframplatte (Folie von $10^{-3}$ cm Dicke) ermöglichen sollte. Die Kurve der Fig. 3 zeigt die Temperatur der Platte in Abhängigkeit von der Dauer der Heizung. Es wurde die Zeit $t$ zwischen dem Einschalten der Heizung und dem Erreichen einer bestimmten Temperatur, die mit einem fest eingestellten Pyrometer verglichen wurde, mit der Stoppuhr gemessen. Die Wolframplatte erreichte in 4 sec eine Temperatur von über $1300^0$ abs. Bei dieser Temperatur ist eine Wolframoberfläche von adsorbiertem Caesium befreit.

Die Ionen wurden also auf ihre volle Geschwindigkeit $E_i$ beschleunigt zwischen Anode und dem Gitter $G_1$ (s. Fig. 1). Da die Platten $C_1 C_2$ sehr breit waren (60 mm), sollten Störungen des Kondensatorfeldes senkrecht zur Zeichenebene in dem vom Ionenstrahl durchlaufenen Gebiet gering sein. Der von den Enden der Kondensatorplatten und dem Mittelpunkt der Kreise gebildete Winkel betrug $127^0$ $(= \pi/\sqrt{2})$. Nach bekannten Rechnungen (7) werden wenig divergente Strahlen, die von einem Punkt der Ebene des Gitters $G_2$ ausgehen, in einem solchen Feld auf die Ebene der Blende $B_1$ fokussiert (unter den unten erwähnten Spannungsbedingungen). Dadurch wird ein unnötiger Intensitätsverlust vermieden.

Das Potentialfeld im Meßraum beim Anlegen von $E_K^-$ an $K$, während $B_2$ und $P$ geerdet waren, weist eine Ähnlichkeit mit dem Feld einer Dreielektroden-Lochscheibenlinse auf. Bei Verwendung eines nicht zu breiten Strahles im Verhältnis zum Durchmesser der Öffnungen in $B_2$ und $K$ konnte also jedenfalls nur eine Sammelwirkung auf den Strahl ausgeübt werden.

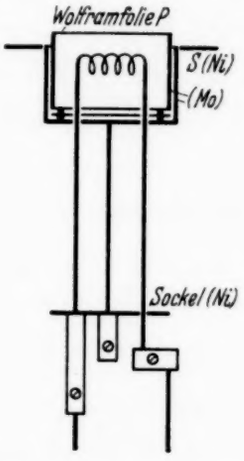



Fig. 2. Aufbau zum Heizen der Wolframfolie ($^1/_2$ nat. Gr.).

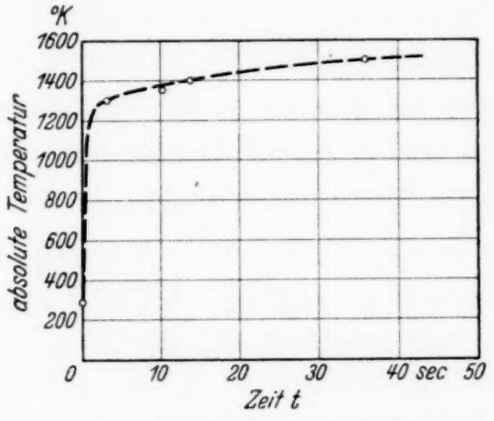



Fig. 3. Temperatur der Wolframfolie als Funktion der Heizdauer.

Von Interesse ist ferner, ob der Ionenstrahl Struktur besitzt. d. h. ob die getroffene Fläche von $P$ gleichmäßig mit Ionen belegt wird oder nicht.

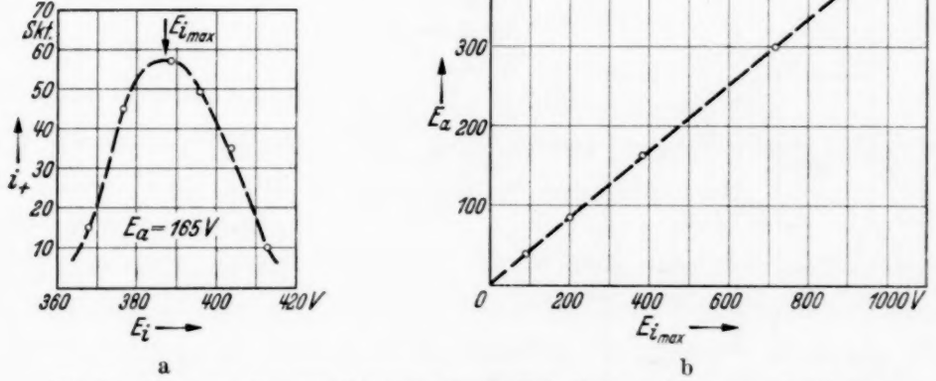



Fig. 4. Messung der zur Ionengeschwindigkeit $E_i$ gehörigen günstigsten Ablenkspannung $E_a$.

Diese Frage konnte nicht entschieden werden. Es ist nicht wahrscheinlich, daß eine Abbildung der Anode oder der Gitter $G_1 G_2$ auf $P$ vorhanden sein sollte; jedoch ist die Möglichkeit, daß die Stromdichte in den verschiedenen vom Ionenstrahl getroffenen Flächenelementen nicht konstant ist, noch vorhanden. Die von den Ionen getroffene Fläche wurde nicht experimentell

ermittelt. Für eine spätere Rechnung ist diese Fläche $F = 1\,\text{cm}^2$ angenommen. Diese Abschätzung dürfte den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten liegen.

Die Fig. 4a zeigt den auf die Platte treffenden Ionenstrom bei fester Ablenkspannung an $C_1\,(+\frac{E_a}{2})$ und an $C_2\,(-\frac{E_a}{2})$ in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit $E_i$. Da der Querschnitt des Ionenstrahls an der Stelle des Gitters $G_2$ groß gewählt wurde, ist das in der Kurve gezeigte Maximum sehr breit. Dies ist günstig, denn bei kleinen Schwankungen von $E_i$ bleibt der Ionenstrom zur Platte doch konstant.

Aus der Fig. 4b läßt sich die zur Beschleunigungsspannung $E_i$ gehörende günstigste Ablenkungsspannung $E_a$ ablesen.

### *III. Meßmethode.*

Die Fig. 5 zeigt das gesamte Schaltbild. Der Messingblock $M$ war geerdet, ebenfalls die beiden Gitter $G_1$, $G_2$ und die Blende $B_1$. Die Anode lag auf dem Beschleunigungspotential $E_i$ und wurde mit einem Transformator $Tr$ geheizt. Die Ablenkspannung $E_a$ wurde an zwei Potentiometern abgegriffen. Zur Messung der Ströme zu $P: i_P$ und zu $K: i_K$ wurde ein Lindemann-Elektrometer $L-E$ in Verbindung mit den Ableitwiderständen $R_P$ und $R_K$ verwendet. Das Elektrometer war auf eine Empfindlichkeit von $\varepsilon_e = 10^{-2}$ Volt/Skt. eingestellt. Als Ableitwiderstände wurden 100 MΩ Dralowid-Widerstände benutzt. Zwei derartige parallel geschaltet eergaben $R_P = 6{,}15 \cdot 10^7\,\Omega$ und zehn hintereinander geschaltet $R_K = 1{,}16 \cdot 10^9\,\Omega$. Dementsprechend war die Stromempfindlichkeit

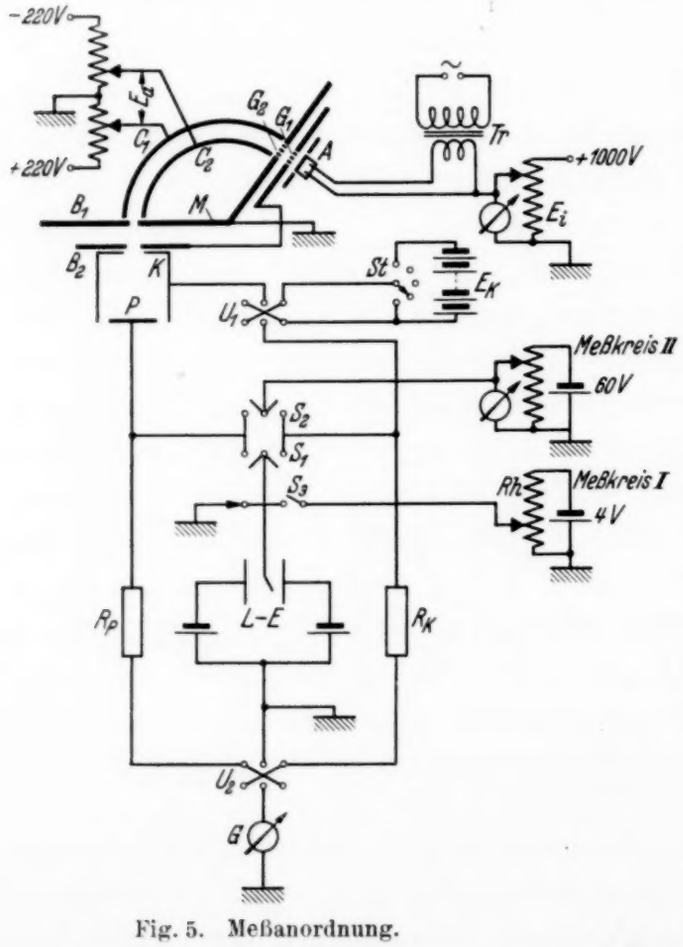



Fig. 5. Meßanordnung.

$\varepsilon_P = 1{,}63 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. bzw. $\varepsilon_K = 0{,}86 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skt. Die Widerstände bewährten sich gut und zeigten keinerlei störende Veränderungen. Durch Betätigung des Schalters $S_1$ konnten nacheinander $R_P$ und $R_K$ an das Elektrometer geschaltet werden. Bei Messungen von größeren Strömen wurde das Galvanometer $G$ (Hartmann u. Braun) mit einer Empfindlichkeit $\varepsilon_g = 4 \cdot 10^{-10}$ Amp./mm verwendet. Die Messung der Widerstände erfolgte durch Anlegen einer bekannten Spannung an $R_P$ und $R_K$ mit Hilfe des Schalters $S_2$ und Messung der Galvanometerausschläge an $G$.

Zur Bestimmung der Elektrometerempfindlichkeit konnten mit dem Schalter $S_3$ bekannte am Stöpselrheostaten $Rh$ abgegriffene Spannungen an das Elektrometer gelegt werden. Die Eichkurve war stets linear. Die Widerstände und die Elektrometereichkurve wurden täglich bestimmt, und vor jeder Messung wurde die Elektrometereichkurve in einem Punkt kontrolliert. Die Spannung $E_K$ am Käfig wurde von einer Anodenbatterie erzeugt; ein Stufenschalter $St$ und Kommutator $U_1$ gestatteten die schnelle Wahl einer bestimmten Spannung von 0 bis 100 Volt.

Die Einstellzeit des Elektrometerzeigers betrug etwa 1,5 sec; die Entladezeit der gesamten Leitung zu $K$ (einschließlich der Batterie) war dagegen klein, so daß ziemlich schnelle Veränderungen des Stromes zu $K$ festgestellt werden konnten. Die zusammengehörigen Elektrometerausschläge $e_P$ und $e_K$ wurden immer nacheinander abgelesen und waren innerhalb von 10 sec gemessen. Die ganzen Leitungen und die gesamte Meßanordnung waren elektrostatisch gechützt.

## *IV. Untersuchung der Elektronenauslösung und der Ionenreflexion beim Aufprall von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche.*

*1. Messung der Anzahl und der Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen und der reflektierten Ionen.* Die für die folgenden Messungen verwendete Wolframoberfläche war vorher viele Stunden in einem besonderen Gefäß bei etwa 1550° abs. ausgeglüht. Nach Einsetzen in die Apparatur, in der die Messungen vor sich gingen, wurde die Fläche nochmals kürzere Zeit bei der gleichen Temperatur ausgeheizt.

Bei der Ausführung der Messungen wurde zuerst die Beschleunigungsspannung $E_i$ an die geheizte Anode gelegt. In dem Augenblick, wo die zu $E_i$ gehörende Ablenkspannung $E_a$ (aus der Kurve Fig. 4b abgelesen) eingeschaltet wurde, trafen die Ionen auf die geerdete Platte $P$.

Um die an der Platte ausgelösten Elektronen oder die reflektierten Ionen[1]) auf dem Käfig zu sammeln, wurde die Spannung $E_K$ am Käfig von positiven zu negativen Werten variiert und gleichzeitig wurden die zu $K$ und $P$ fließenden Ströme $i_K$ und $i_P$ durch die an den Ableitwiderständen $R_K$ und $R_P$ erzeugten Spannungen gemessen.

Die Fig. 6 zeigt eine der derart ermittelten Kurven für eine Geschwindigkeit der Ionen $E_i = 530$ Volt. Die Kurve wurde aufgenommen, nachdem die Wolframoberfläche eine Zeitlang mit Ionen beschossen worden war. Die Ströme $i_K$ und $i_P$ sind in Prozenten des gesamten auf $P$ fallenden Ionenstromes $i_+$ über der Spannung $E_K$ am Käfig aufgetragen (positive Ladungen zum Käfig auf dem positiven, negative Ladungen zum Käfig auf dem negativen Teil der $y$-Achse). Der Strom $i_+$ ergibt sich aus $i_P$ und $i_K$ zu

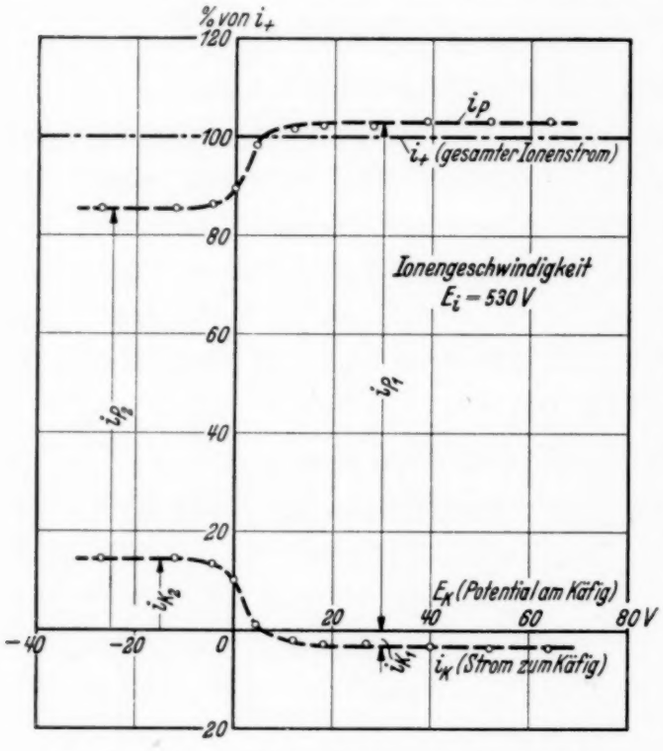



Fig. 6. Die zur Platte und zum Käfig fließenden Ströme bei verschiedenem Potential am Käfig.

$$i_+ = i_P + i_K \qquad (1)$$

(Diese Darstellung entspricht den Ausschlägen in Elektrometer und hat ferner den Vorzug, daß man sieht, wie der Anstieg von $i_P$ sich gerade mit dem Abfall von $i_K$ deckt.) Die Gültigkeit von Gleichung (1) läßt sich leicht folgendermaßen einsehen:

Betrachte ich die Stelle $E_K = +20$ Volt: Der Strom zu $P$ beträgt $i_{P_1}$ und der zu $K$ $i_{K_1}$. Der Strom $i_{P_1}$ ist aber gerade um den Betrag der von der Platte $P$ fortgehenden und an $K$ aufgefangenen Elektronenmenge $i_{K_1}$ größer als der Strom $i_+$, dem die gesamte auftreffende Ionenmenge entspricht. (Auf $P$ treffende Ionen und von $P$ fortgehende Elektronen erzeugen gleichsinnige Ausschläge im Elektrometer.) An der Stelle $E_K = -15$ Volt ist $i_{P_2}$ gerade um $i_{K_2}$ (auf $K$ fallende reflektierte Ionenmenge) kleiner als $i_+$, wodurch die Gleichung (1) wiederum bestätigt ist.

[1]) Im folgenden häufig der Kürze halber mit „Emission der Platte" bezeichnet.

Zur näheren Besprechung der Messungen (Fig. 6) verfolgen wir den Verlauf von $i_K$[1]). Von großen positiven Werten von $E_K$ kommend, verläuft die Kurve zunächst horizontal, und der Richtung des Elektrometerausschlages entspricht ein auf den Käfig treffender Elektronenstrom. Bei etwa + 20 Volt beginnt der Strom sich zu ändern, der Ausschlag des Instrumentes geht nach der andern Seite (auftreffende Ionen), und die Kurve verläuft ab — 15 Volt wiederum horizontal. Die jetzt folgenden Überlegungen sollen zeigen, wieweit eine Analyse dieser Kurve Aufschluß über Menge und Geschwindigkeit der Elektronen und Ionen gibt.

Denken wir uns die $i_K$-Kurve der Fig. 6 aus den drei verschiedenen Kurven *a*, *b*, *c* der Fig. 7 zusammengesetzt, und betrachten wir zunächst den *Fall a*. Dort ist angenommen, daß nur Elektronen von den auf die Platte auftreffenden Ionen ausgelöst werden. Bei $E_K = -15$ Volt werden alle Elektronen auf die Platte zurückgedrängt, der Strom $i_K$ ist Null[2]). Gehe ich zu positiven Werten von $E_K$, dann werden die Elektronen auf dem Käfig gesammelt. Für positivere Werte von $E_K$ als 20 Volt bleibt der Strom $i_K$ konstant. Wir brauchen, wie auch durch andere Messungen bestätigt wird (s. Abschnitt V), eine positive Spannung $E_K$ am Käfig, um die ausgelösten Elektronen alle festzuhalten. Die auf den Käfig treffenden Elektronen lösen nämlich dort Sekundärelektronen aus, und diese müssen beim Austreten aus der Oberfläche des Käfigs ein Gegenfeld vorfinden, um nicht zur Platte zurückzukehren. Dem horizontalen Teil der $i_K$-Kurve (Fig. 6) wird entnommen, daß alle an der Platte ausgelösten Elektronen auf dem Käfig gesammelt werden[3]).

Im Falle *b* und *c* der Fig. 7 ist das Aussehen von $i_K$-Kurven, falls nur reflektierte Ionen vorhanden sind, dargestellt.

---

[1]) Im späteren Zusammenhang häufig mit $i_K$-Kurven bezeichnet. — [2]) Wir haben es bei der Auslösung von Elektronen aus Metallen durch Ionen nur mit „langsamen" Elektronen zu tun. Die Messungen von z. B. Oliphant (2) bestätigen diesen Befund: Die Elektronen von 1200 e-Volt schnellen $He^+$-Ionen lösen Elektronen mit höchstens 25 e-Volt Energie aus. — [3]) Man unterscheidet drei Gruppen von Sekundärelektronen. Die „echten" Sekundärelektronen sind die zahlreichsten und haben meist Geschwindigkeiten zwischen 0 und 10 Volt. Die „rückdiffundierten" haben mittlere Geschwindigkeiten, während die „reflektierten" fast die Primärgeschwindigkeit beibehalten. Zur letzten Gruppe gehören nur wenige Sekundärelektronen. Diese würden allerdings zum Teil auf die Platte zurückkehren: Die an $P$ ausgelösten Elektronen kommen nämlich auf den Käfig mit der Geschwindigkeit $E = E_0 + E_K$ ($E_0$: die von den Ionen erteilte Anfangsenergie), während die Gegenspannung nur $E_K$ beträgt. Der horizontale Teil der $i_K$-Kurve (Fig. 6) zwischen 20 und 64 Volt gibt an, daß die „rückdiffundierten" Sekundärelektronen äußerst gering an Zahl sind.

Wir führen die Diskussion einzeln für sehr schnelle reflektierte Ionen (mit der Energie $E_0$ fast so groß wie die Ionenenergie $E_i$) und für sehr langsame reflektierte Ionen durch. Die vorliegenden Messungen Fig. 6 entscheiden nicht, ob beide Gruppen vorhanden sind[1]); der horizontale Teil der $i_K$-Kurve zwischen + 20 und + 64 Volt besagt nämlich nur, daß es keine reflektierten Ionen in diesem mittleren Geschwindigkeitsbereich gibt.

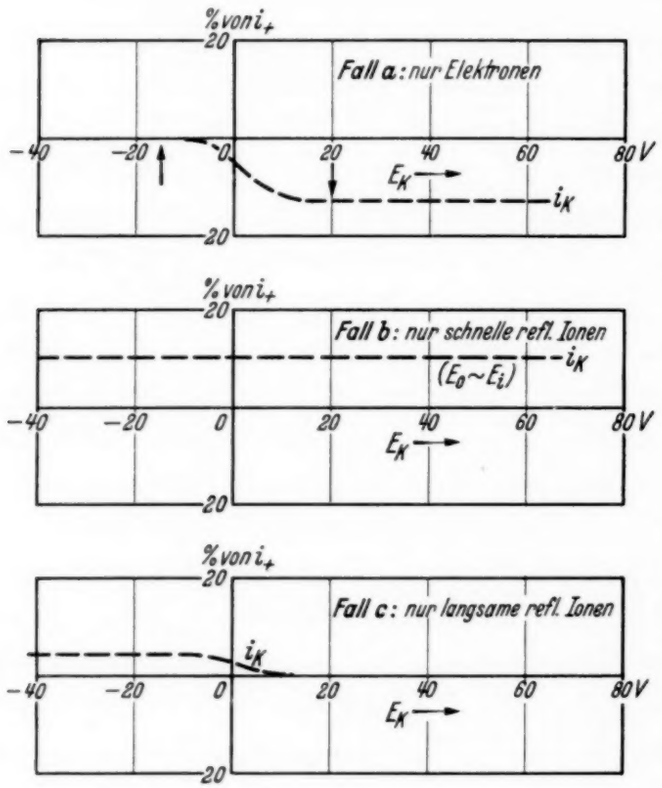



Fig. 7. Zerlegung der $i_K$-Kurve der Fig. 6.

*Fall b* zeigt die $i_K$-Kurve für ausschließlich schnelle reflektierte Ionen ($E_0$ angenähert so groß wie $E_i$ = 530 Volt). Diese Ionen werden selbst von einer Gegenspannung von

$$E_K = +64 \text{ Volt}$$

nicht auf die Platte zurückgedrängt und kommen daher immer auf den Käfig. Hier werden sie nicht 100 %ig festgehalten (wie in der Darstellung Fig. 7 a bis c vorausgesetzt). Sie werden vielmehr teilweise reflektiert und vermögen auch noch Elektronen auszulösen. Geht man diesen Möglichkeiten nach, so zeigt es sich, daß dadurch eine kleine Parallelverschiebung der beiden horizontalen Kurventeile (Fig. 6) zustandekommt.

Im letzten *Falle c* sind nur langsame reflektierte Ionen angenommen. Die reflektierten Ionen werden bei positiveren Werten $E_K$ als 20 Volt auf die Platte zurückgedrängt. Bei genügend negativem $E_K$ werden sie alle vom Käfig eingefangen.

Nach diesen Überlegungen läßt sich zur Erklärung der gemessenen Kurve Fig. 6 folgendes aussagen:

1. Nur schnelle Ionen — langsame Elektronen: Die gesamte Differenz zwischen den horizontalen Teilen der $i_K$-Kurven (Fig. 6) entspricht der aus-

[1]) Nach den im Abschnitt IV, 2 (S. 697) folgenden Messungen ist mit einer Gruppe langsamer Ionen zu rechnen, die von der Platte ausgehen.

gelösten Elektronenmenge $i_- = i_{K_1} + i_{K_2}$ und $i_r = i_{K_2}$ der reflektierten Ionenmenge.

2. Schnelle und langsame reflektierte Ionen — langsame Elektronen: Die ausgelöste Elektronenmenge liegt zwischen $i_{K_1}$ und $(i_{K_1} + i_{K_2})$; die reflektierte Ionenmenge bleibt $i_r = i_{K_2}$.

3. Nur langsame Ionen — langsame Elektronen: Dies ergibt die untere Grenze der ausgelösten Elektronenmenge $i_- = i_{K_1}$ und $i_r = i_{K_2}$.

Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten kann nicht allein mit Hilfe der hier beschriebenen Geschwindigkeitsanalyse getroffen werden und muß daher späteren Messungen mit geeigneter Anordnung vorbehalten bleiben. Fall 2 wird vermutlich dem wahren Sachverhalt entsprechen. $i_K$-Kurven von gleichem Charakter wie die der Fig. 6 wurden ferner für $E_i = 230$ und 940 Volt gemessen. Da die Kurven, wie erwähnt, nicht quantitativ ausgewertet werden konnten, wurde die Arbeit zunächst in einer anderen Richtung fortgesetzt.

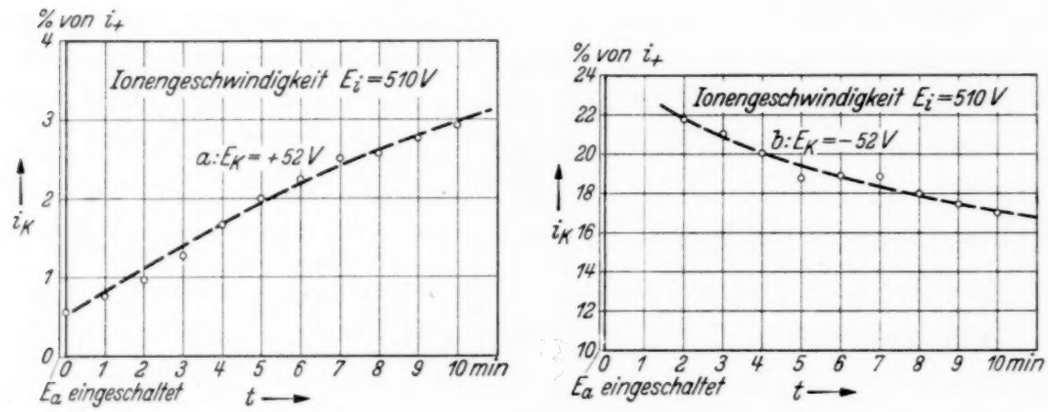
Es soll jedoch noch einmal auf die besonders starke Reflexion der verwendeten *ausgeglühten* Wolframoberflächen hingewiesen werden. In dem späteren Abschnitt V werden zum Vergleich einige andere Kurven besprochen, die mit einer ungeglühten Nickeloberfläche aufgenommen wurden.

*2. Die Veränderung der Oberfläche mit der aufgetroffenen Ionenmenge und der Nachweis einer auf dem Wolfram adsorbierten Caesiumschicht*: Bei wiederholter Aufnahme der vorhin besprochenen $i_K$-Kurven nach vorherigem Glühen der Platte zeigte es sich, daß die horizontalen Äste der Kurven in verschiedener Höhe lagen, je nach der Zeit der Beschießung mit Ionen einer bestimmten Geschwindigkeit $E_i$, während der allgemeine Charakter der Kurven erhalten blieb. (Die gewählten Ionenstromstärken $i_+$ waren angenähert gleich groß.) Wurde nach einiger Zeit der Beschießung mit Ionen eine positive Spannung $E_p$ an die Platte gelegt und der Käfig über das Galvanometer $G$ geerdet, so zeigte sich beim Hochheizen der Platte etwa 3 sec nach dem Einschalten der Heizung in dem angelegten Instrument ein großer ballistischer Ausschlag. Wie aus der Kurve der Fig. 3 hervorgeht, wurde die Platte in dieser Zeit von Zimmertemperatur auf über 1250° abs. erhitzt. Ohne vorhergegangene Beschießung mit Caesiumionen zeigten sich keine derartigen ballistischen Ausschläge: das Galvanometer erreichte dann nach etwa 10 sec einen Ausschlag von 10 Skt., der langsam wuchs, und der dem nicht zu vermeidenden Ionenstrom von einer heißen Metallfläche entsprach.

Die soeben erwähnten Erscheinungen der Veränderung der Emission mit der Zeit des Beschusses durch Ionen und des äußerst schnellen Ver-

dampfens der auf der Platte sitzenden Caesiumatome als Ionen wurden näher untersucht.

Die Platte wurde gut ausgeglüht und es wurde kontrolliert, daß der ballistische Ausschlag im Galvanometer beim Erhitzen der Platte $a_{bal} = 0$ war. Danach wurde die Platte mit Ionen beschossen: die Ablenkspannung $E_a$ wurde eingeschaltet und die erste Messung erfolgte nach 10 sec. Die Änderung der Plattenemission wurde in der Weise verfolgt, daß alle 30 sec abwechselnd mit $E_K = +52$ und $-52$ Volt gemessen wurde. Es ergaben sich die Kurven der Fig. 8. Der Strom zum Käfig $i_K$ ist aufgetragen in Prozent




a b

Fig. 8. Die Abhängigkeit der „Plattenemission" von der Zeit der Bestrahlung mit Ionen. a) Positives Potential am Käfig. b) Negatives Potential am Käfig.

vom gesamten auftreffenden Ionenstrom $i_+$ für $E_K = +52$ (Kurve *a*) und für $E_K = -52$ Volt (Kurve *b*) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Kurve *a* steigt in 10 Minuten von 0,5 auf 3%, während die Kurve *b* in dieser Zeit von 22 auf 17% heruntergeht. Beim Hochheizen der Platte ($E_P = 300$ Volt) nach diesem Versuch erfolgte wieder das rasche Herunterdampfen des Caesiums in Form von Ionen, die sich durch einen starken ballistischen Ausschlag im Galvanometer bemerkbar machten.

Der Versuch, dessen Ergebnisse in der Fig. 9a, b dargestellt sind, zeigt die Reproduzierbarkeit der Messung. Der Verlauf des Stromes $i_K$ zum Käfig wurde zweimal hintereinander mit verschiedenen $i_+$ verfolgt. Vor jeder Messung wurde die Platte mehrere Male einige Sekunden lang erhitzt. Die Spannung am Käfig betrug dauernd $E_K = +64$ Volt. Das Umschalten von positiven auf negative Werte von $E_K$ wurde hier vermieden, um eine Veränderung des Strahlquerschnittes an der Platte und die dadurch bewirkte ungleichmäßige Beschießung mit Ionen zu verhindern. Dementsprechend wurde nur die Kurve *a* der Fig. 8 wiederholt. Auch in der Fig. 9 ist $i_K$ in Prozent über der Zeit des Ionenaufpralls aufgetragen. Der ver-

schiedene Anfang der sonst angenähert linearen Kurven hängt mit dem verschiedenen Reinheitsgrad der Fläche in bezug auf Caesiumatome zum Beginn des Versuchs zusammen.

Stellt man die beiden Kurven der Fig. 9 in Abhängigkeit von der aufgetroffenen Ionenmenge ($i_+ \cdot t$) dar, dann haben die beiden Geraden den gleichen Anstieg.

Die bisherigen Meßreihen verfolgten die Veränderung der „Platten-Emission" höchstens 10 Minuten lang. Um zu sehen, wie die Kurve weiter

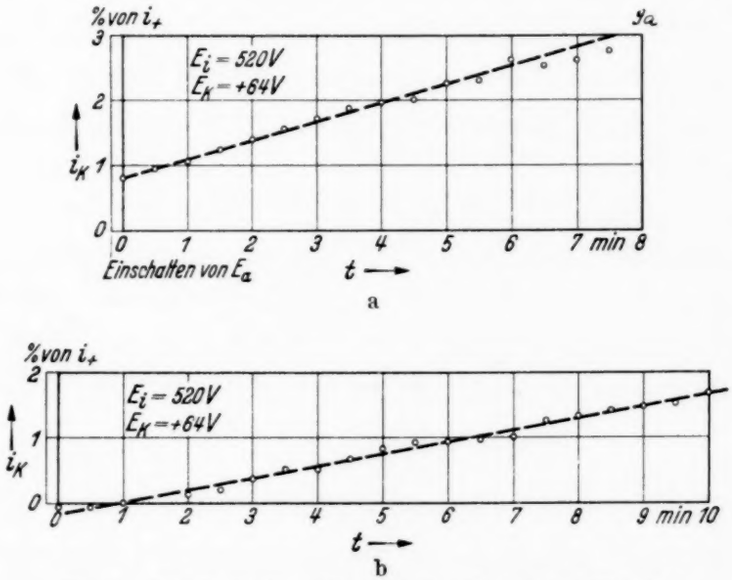


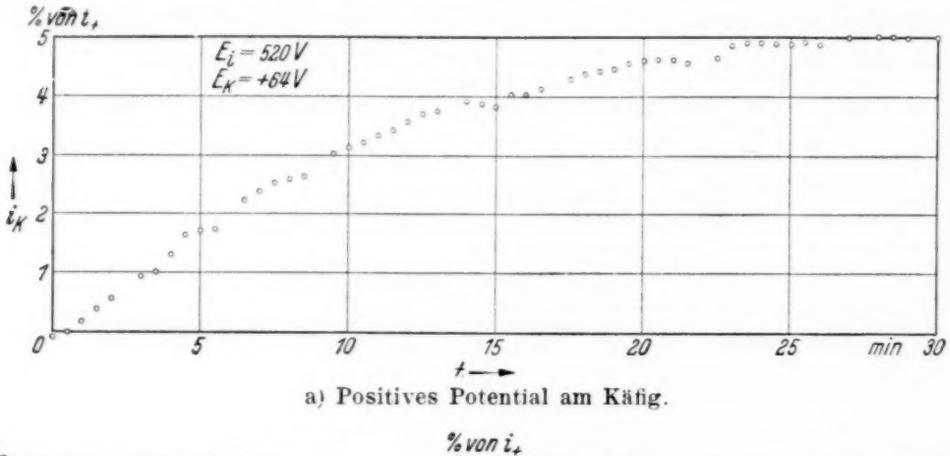

Fig. 9. Die Reproduzierbarkeit der Kurve der Fig. 8a. Der Ionenstrom $i_+$ ist bei a und b verschieden groß.

verlief, wurde ein Versuch über längere Zeit hinaus erstreckt, Fig. 10a bis c zeigt das Ergebnis. Alle 30 sec wurde ein Wertepaar $i_P$, $i_K$ bestimmt mit $E_K = 64$ Volt (Fig. a). An den Stellen, wo in der Kurve Fig. 10a Lücken auftreten, war kurze Zeit $E_K = -64$ Volt eingeschaltet, um auch die hierzu gehörigen Werte zu verfolgen (Fig. 10b). Der Anstieg der Kurve $a$ ist zuerst wieder linear, dann aber nähert sich die Kurve allmählich einem Höchstwert von $i_K = 5\,\%$. Bei weiterem Beschuß mit Ionen ändert sich die Emission der Platte nicht mehr[1]). In der Fig. 10c ist $i_K$ über der Anzahl der auf der Wolframoberfläche aufgetroffenen Ionen aufgetragen. Der Zustand der Sättigung wird weiter unten noch Gegenstand näherer Besprechung.

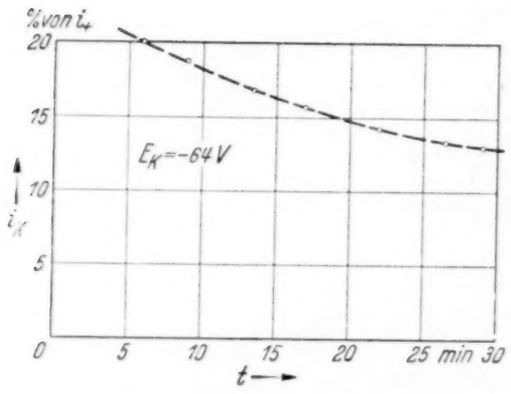
---

[1]) Die kleinen Höcker im Kurvenzug werden dadurch erklärt, daß der Ionenstrahl durch vorübergehende Schwankung von $E_a$ oder $E_i$ etwas neben der am meisten beschossenen Stelle trifft, und dort eine weniger belegte Fläche vorfindet, was sich in einer Erniedrigung des Stromes bemerkbar macht.

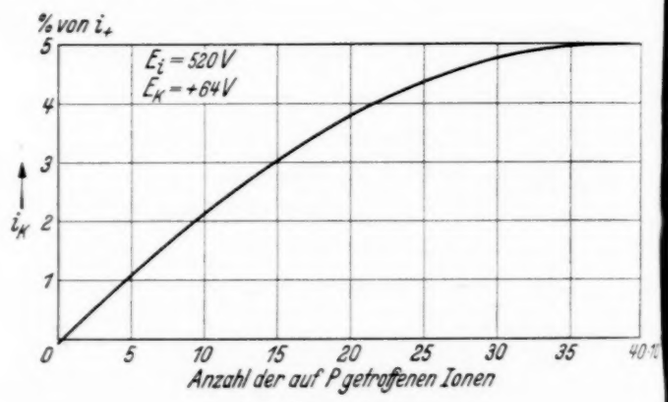
Auch nach der zuletzt besprochenen Meßreihe wurde festgestellt, daß die Kurve nach kurzem Glühen der Platte (4 Male zu etwa 15 sec) wieder von Anfang an durchlaufen wird. Die ballistischen Ausschläge beim Heizen der Wolframoberfläche konnten nicht im quantitativen Zusammenhang mit der




a) Positives Potential am Käfig.




b) Negatives Potential am Käfig.




c) Die Änderung von $i_K$.

Fig. 10. Beobachtung der „Plattenemission" über längere Zeit.
(Fig. a) aufgetragen über die Anzahl der auf $P$ getroffenen Ionen.

Zahl der aufgetroffenen Ionen gebracht werden. Die Größenordnung der gemessenen und der berechneten Ausschläge ist jedoch für kleine Ionenmengen innegehalten.

Den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen wird entnommen, daß sich beim Aufprall der Caesiumionen auf die Wolframoberfläche eine Schicht von Caesiumatomen aufbaut, deren Vorhandensein an der Emission der Platte bemerkbar ist, und daß der Zustand der Fläche einer Sättigung zustrebt. Diese Sättigung tritt offenbar dann ein, wenn die Zahl der an der Oberfläche zerstäubten Caesiumatome gerade so groß ist wie die Zahl der sich neu auf die Fläche lagernden[1]).

[1]) In dem speziell hier vorliegenden Fall des Caesiums auf Wolfram werden einige zerstäubte Caesiumatome in Form von Ionen die Oberfläche verlassen. Dadurch wird eine Gruppe langsamer Ionen von der Fläche „emittiert", die nicht von langsamen reflektierten zu unterscheiden ist (vgl. Fußnote S. 694).

Es ist nicht näher bekannt, wie sich die Ionen in der äußersten Schicht des Wolframs anordnen. Den Versuchen nach zu urteilen, dringen einige Ionen in das Metall ein, während sich andere an der Oberfläche anlagern und die erwähnte Caesiumschicht aufbauen. Diese Schicht ist verantwortlich für die Änderung der Emission und geht in Form von Ionen beim Erhitzen der Platte plötzlich herunter.

Es wäre von Interesse, die Dichte der Caesiumionen auf der Wolframoberfläche beim Erreichen des in der Fig. 10c gezeigten Sättigungszustandes zu kennen. Die maximal für den Aufbau der Oberfläche in der Zeit $t$ zur Verfügung stehende Ionenzahl beträgt $n = i_+ \cdot N \cdot t$ ($N$ = Anzahl der Elementarladungen auf 1 Coulomb). Diese Menge ist aber verringert durch die Anzahl 1. reflektierter Ionen, 2. der in die Tiefe des Metalls eindringenden Ionen, 3. der zerstäubten Caesiumatome. Da diese drei Posten nicht bekannt sind, kann man aus der Zahl $n$ ($= i_+ \cdot N \cdot t$) nur zu einer *oberen* Grenze der Flächendichte gelangen. Für diese Abschätzung ist jedoch die Kenntnis des Querschnittes $F$ des auf die Platte treffenden Ionenstrahls nötig; er werde zu $F = 1$ cm² angenommen. Die maximal auf 1 cm² der Wolframoberfläche vorhandene Anzahl Caesiumatome ergibt sich dann zu

$$n = 4 \cdot 10^{13} \text{ Atome/cm}^2.$$

Die Fläche ist also höchstens 0,1 monoatomar belegt: $\Theta = 0{,}1$ [1]).

Versuche von Brewer (6) lassen sich zu einem Vergleich mit den vorliegenden Messungen heranziehen. Brewer beschießt ebenfalls eine Wolframoberfläche mit Caesiumionen. Gemessen wird die photoelektrische Ausbeute beim Bestrahlen der Oberfläche mit einer Hg-Linie in Abhängigkeit von der aufgetroffenen Ionenmenge. Nachdem die Fläche von einer Ionenmenge getroffen war, die höchstens $\Theta = 0{,}02$ entspricht, nahm die photoelektrische Ausbeute nicht mehr zu. Brewer findet diesen Sättigungszustand auch für andere Alkaliionen und Oberflächen.

*V. Vergleich mit Messungen an einer ungeglühten Nickeloberfläche.*

Aus den bisher beschriebenen Versuchen ist ersichtlich, daß die ausgeglühte Wolframoberfläche sehr viel Ionen reflektiert. Messungen an einer ungeglühten Nickeloberfläche zeigen wesentlich geringere Reflexion der Caesiumionen. Die Fig. 11 bringt eine Kurve aus diesen Meßreihen. (Die

[1]) Die Anzahl von Caesiumatomen auf 1 cm² einer Wolframoberfläche bei dichtester monoatomarer Schicht ist von Langmuir zu $n = 4{,}8 \cdot 10^{14}$ Atome pro cm² bestimmt worden. Dafür ist definitionsgemäß die Flächendichte $\Theta = 1$ gesetzt worden.

Nickeloberfläche war schon vor der Aufnahme der Messungen sehr lange mit Ionen beschossen worden.) Bei negativen $E_K$ ist der Strom $i_K$ zum Käfig äußerst klein. Die Schwierigkeiten in der Analyse der $i_K$-Kurven, die im wesentlichen dadurch entstanden, daß der Beitrag der reflektierten

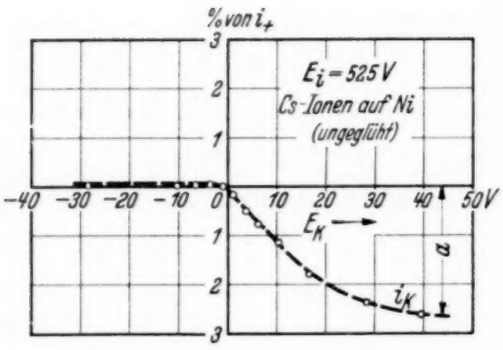



Fig. 11. Beispiel einer $i_K$-Kurve beim Beschießen einer Ni-Oberfläche mit Cs-Ionen.

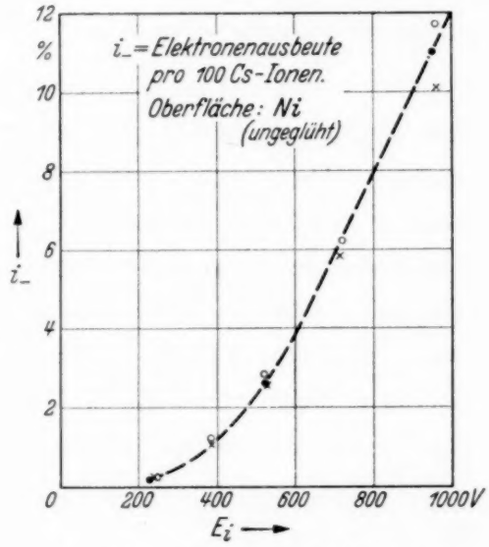



Fig. 12. Elektronenausbeute von Cs-Ionen auf Nickel bei Ionengeschwindigkeiten zwischen 200 und 1000 e-Volt.

Ionen nicht genau angegeben werden konnte, fallen jetzt fort: Man begeht nur einen kleinen Fehler, wenn man die ausgelöste Elektronenmenge $i_- = a$ setzt. Aus Messungen für verschiedene Ionengeschwindigkeiten $E_i$ ist nun die Ausbeute an ausgelösten Elektronen bestimmt und in der Fig. 12 eingetragen.

## *VI. Zusammenfassung der Ergebnisse.*

Einige Versuche über Elektronenauslösung und Reflexion von Caesiumionen beim Auftreffen auf eine ausgeglühte Wolframoberfläche werden beschrieben. Die genaue Bestimmung der Anzahl ausgelöster Elektronen und der Anzahl reflektierter Ionen pro 100 mit der Geschwindigkeit $E_i$ auftreffende Ionen ist mit der verwendeten Anordnung allein nicht möglich, jedoch ist eine Analyse der gemessenen Kurven weitgehend durchführbar. Die Kurven anderer Autoren, die mit ähnlicher Anordnung gearbeitet haben, weisen den gleichen Charakter auf (3), (4).

Die auftreffenden Caesiumionen bleiben teilweise an der Wolframoberfläche sitzen, und diese Caesiumschicht verdampft beim schnellen Erhitzen des Wolframs auf 1300° abs. in Form von Ionen.

Der Aufbau der Caesiumschicht läßt sich verfolgen durch die Messung der ausgelösten Elektronen oder reflektierten Ionen. Es zeigt sich, daß die Flächendichte der Schicht einem Höchstwert zustrebt, der weit unter der dichtesten monoatomaren Bedeckung liegt. Ähnliche Ergebnisse findet Brewer, der den Flächenzustand mit Hilfe der photoelektrischen Ausbeute einer Hg-Linie bestimmt (6).

Beim Auftreffen der Caesiumionen auf eine ungeglühte Nickeloberfläche werden auch Elektronen ausgelöst, jedoch nur ganz wenige Ionen reflektiert. Die Auswertung der gemessenen Kurven gestaltet sich daher einfacher, so daß die Ausbeute an Elektronen pro 100 Ionen in Abhängigkeit von der Ionenenergie angegeben werden kann. Die Resultate stimmen trotz der verschiedenen Versuchsbedingungen gut mit denen anderer Autoren überein (4).

*Literaturverzeichnis.*

1) Zusammenfassende Darstellungen befinden sich im Handbuch Wien u. Harms, Bd. **14**, 484; ferner im Geiger u. Scheel, Bd. XXII/2, S. 131. — 2) M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 373, 1930. — 3) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **16**, 560, 1933. — 4) W. L. Cheney, Phys. Rev. **10**, 337, 1917; A. L. Klein, ebenda **26**, 800, 1925; W. J. Jackson, ebenda **28**, 524, 1926; **30**, 473, 1927; **40**, 1043, 1932; T. L. Campan, Phys. ZS. **32**, 593, 1931. — 5) M. L. Oliphant, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 451, 1928. — 6) A. K. Brewer, Phys. Rev. **44**, 1016, 1933. — 7) A. L. Hughes u. V. Rojanski, ebenda **34**, 284, 1929.

*Berlin-Charlottenburg*, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, im Februar 1936.

---

## Berichtigungen

zu der vorstehenden Arbeit.

1. S. 690, Zeile 4: „Die Fig. 4a zeigt den auf die Platte treffenden Ionenstrom bei fester Ablenkungsspannung an $C_1$ $(+\frac{1}{2}E_a)$ und an $C_2$ $(-\frac{1}{2}E_a)$ in Abhängigkeit von der Ionengeschwindigkeit $E_i$."

2. S. 698: Der Text zur Fig. 10c soll lauten: „Änderung von $i_k$ (aus Fig. a) aufgetragen über die Anzahl der auf $P$ getroffenen Ionen." — Dementsprechend heißt die allgemeine Unterschrift der Fig. 10: „Beobachtung der Plattenemission über längere Zeit".

---

# Zweireihige Linearisierung der Wellengleichung I.

Von **Herbert Jehle** in Berlin.

(Eingegangen am 19. November 1935,
in erweiterter Form am 11. April 1936.)

Es wird versucht, die Wellengleichung zweiter Ordnung mittels zweireihiger Matrizen, also zweikomponentigem $\psi$ zu linearisieren.

*Vorwort.* Eine Serie von Arbeiten[1]) befaßt sich mit der Anwendung wellenmechanischer Methoden auf Sternsysteme. Dabei trat in einem noch nicht veröffentlichten Teil das bekannte Diracsche Problem auf, die Wellengleichung zu linearisieren, schon einfach darum, weil man ja mit der Wellengleichung zweiter Ordnung keine Störungsrechnung durchführen kann, diese Gleichung vielmehr nur stationäre Zustände zu ermitteln erlaubt.

Die auf Sternsyteme bezugnehmende (noch im Anfangsstadium befindliche) Wellenmechanik und die gewöhnliche Wellenmechanik sind zwei verschiedene Theorien, die gewisse Grundideen gemein haben (Transformationstheorie im Hilbert-Raum, Teile der statistischen Interpretation und des mathematischen Apparats). Es handelt sich nicht darum, etwa nach einer $\psi$-Funktion Ausschau zu halten, welche zugleich die gewöhnliche Wellenfunktion, wie auch die von Sternsystemen zusammenfaßt. —Trotzdem ist das mathematische Problem der Linearisierung in beiden Arten Wellenmechanik dasselbe.

*Einleitung.* Der genauere Grund, der uns zur Linearisierung der Wellengleichung nötigt, ist aus Diracs Principles of Quantum Mechanics wohlbekannt[2]). Es besteht der Wunsch, eine möglichst einfache, für

---

[1]) H. Jehle, I: ZS. f. Phys. **87**, 370, 1934; II: ebenda **94**, 692, 1935. — [2]) H. Tetrode, ZS. f. Phys. **50**, 336, 1928; V. Fock, ebenda **57**, 261, 1929; E. Schrödinger, Sitzungsber. d. preuß. Akad., S. 105, Berlin 1932; V. Bargmann I., ebenda S. 346, 1932. A. Einstein u. W. Mayer, ebenda S. 522, 1932; L. Infeld, B. L. van der Waerden, ebenda S. 380, 1933; A. Einstein u. W. Mayer, Proc. Amsterdam **36**, 497 u. 615, 1933; W. Pauli, Ann. d. Phys. **18**, 337, 1933; V. Bargmann II., Helv. Phys. Acta **7**, 57, 1934; W. Pauli, Zeeman-Festschr. 1935; F. Klein, Elementarmathematik v. höh. Standpunkt aus, Teil Arithmetik, Abschn. Höhere komplexe Zahlen; B. L. van der Waerden, Gruppentheor. Methode in der Quantenmechanik; L. de Broglie, L'électron magnétique; P. A. M. Dirac, Prinziples of Quantum Mechanics; in nicht unmittelbarem Zusammenhang sind folgende Arbeiten anzuführen: J. v. Neu-

praktische Zwecke leicht benutzbare Theorie zu haben, sowie eine Theorie, deren Kovarianzeigenschaften durchsichtig sind.

Es besteht die Aufgabe, die Wellengleichung derart zu linearisieren, daß die linearisierte Gleichung im Grenzfall verschwindender Schwerefelder und elektromagnetischer Potentiale in die Wellengleichung zweiter Ordnung übergeht. Die Linearisierung erfordert die Faktorisierung des metrischen Fundamentaltensors, welche gemäß (2, 1) mit den „ausgezeichneten" $\gamma_r$-Werten (2, 2) geschieht, falls wir auf ein „ausgezeichnetes", im allgemeinen in jedem Raumpunkt verschieden gerichtetes (von Fernparallelismus wird in dieser Theorie kein Gebrauch gemacht) pseudoorthogonales Vierbeinfeld Bezug nehmen. — Die Theorie erweist sich mit dem Ansatz (3, 12) als allgemein kovariant, d. h. kovariant gegenüber beliebiger Wahl des Weltpunkt-Koordinatensystems (griechische Indizes), bei festgehaltenen lokalen pseudoorthogonalen Vierbeinrichtungen (lateinische Indizes). — Da aber im wirklichen Raum keine Vierbeine vorgezeichnet sind, so muß die Theorie notwendigerweise auch beinkovariant sein, d. h. kovariant bei (in jedem Weltpunkt) verschiedener Neuwahl der pseudoorthogonalen Vierbeine (bei festgehaltenem Weltpunktkoordinatensystem). — Wir können aber diese Kovarianz geschenkt bekommen, nachdem wir wegen der Linearisierungsforderung bereits von zweireihigen $\gamma_\nu$-Matrizen Gebrauch machen mußten. Es ist nämlich die sechsparametrige Lorentz-Gruppe der pseudoorthogonalen Beintransformationen durch die Gruppe der unimodularen $\pm S$-Transformationen zweideutig darstellbar; und zwar nicht bloß bezüglich der $\gamma_\nu$ (2, 6), sondern bezüglich der ganzen Theorie. Und die Theorie ist ganz beliebigen komplexen zweireihigen $S$-Transformationen gegenüber kovariant.

Eine beliebige (achtparametrige) $S$-Transformation läßt sich in eine unimodulare ($\sim$ Beintransformation) und in einen komplexen Zahlenfaktor ($\sim$ Weylsche Eichtransformation) zerlegen.

Unter Spiegelung schlechthin versteht man die Vorzeichenänderung einer der vier lokalen Weltpunktkoordinatenachsen in jedem Weltpunkt.

---

mann, ZS. f. Phys. **48**, 868, 1928; E. Wigner, ebenda **53**, 592, 1928; H. Weyl, ebenda **56**, 330, 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 323, 1929; J. A. Schouten, Journ. Math. and Phys. **10**, 239, 1931; O. Laporte, G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. (2) **37**, 1380, 1931; B. Podolsky, ebenda **37**, 1398, 1931; R. Zaycoff, Ann. d. Phys. **7**, 650, 1931; ZS. f. Phys. **85**, 788, 1933; O. Veblen, Proc. Nat. Acad. Amer. **19**, 462, 1933; J. A. Schouten, ZS. f. Phys. **81**, 129 u. **405**, 1933; W. Franz, Sitzungsber. d. bayr. Akad. 1935, S. 379; O. Klein, Ark. f. Math. och. Fys. 1936; J. Blaton, ZS. f. Phys. **95**, 337, 1935.

Spiegelkovarianz ist also in der allgemeinen Punktkoordinatenkovarianz mit enthalten.

Etwas anderes sind die Beinspiegelungen. Spiegelungen der Vierbeine, verbunden mit einem gleichzeitigen Wechsel des Vorzeichens der Viererpotentiale (3, 53) führen zu den konjugiert komplexen Größen der Theorie, d. h. unveränderten $s^\nu$ (6, 1). Gegenüber Beinspiegelungen ohne gleichzeitigen genannten Vorzeichenwechsel ist also die Theorie nur im Falle verschwindender elektromagnetischer Potentiale, also insbesondere im reinen Gravitationsfall (Sternsysteme), kovariant (vgl. 8).

Für den vorliegenden Entwurf einer *zwei*komponentigen Theorie war nicht nur der Wunsch einfacher Handhabung (gegenüber vierkomponentigen Theorien), sondern vor allem die Erwägung maßgebend, daß in einer endgültigen Theorie nicht viele Größen (*S*-Transformationen, $\gamma_\nu$, ...) ohne physikalische Interpretation daneben herlaufen dürfen, wie es in der vierkomponentigen Theorie der Fall ist.

Die Durchführung der Theorie geschieht auf demselben Wege wie bei Bargmann I (l. c.), wo der Transformationscharakter der Theorie klar zutage tritt und die Reellität des aus $\psi$ gebildeten Viererstromes durch einen hermitesierenden Operator $\alpha$ erreicht wird. Viele Stellen sind wörtlich dieser Arbeit entnommen. Neu ist ihr gegenüber nur die Benutzung zweireihiger Matrizen, wodurch in den Formeln einige Größen durch die konjugiert-komplexen zu ersetzen sind.

Als ich nach der Ausarbeitung die Arbeiten von Bargmann II, Einstein-Mayer, sowie Infeld—van der Waerden las (l. c.), stellte ich fest, daß dieselben in der etwas anderen Sprache des Spinorkalküls mit der vorliegenden Arbeit teilweise engen Zusammenhang haben.

*1.* Allgemein relativistische (reelle) Punkttransformationen und beliebige (orts- und zeitabhängige) komplexe zweireihige *S*-Transformationen [vgl. (2, 6), (4, 5 1)][1]) sollen unabhängig voneinander ausgeführt werden können, also nicht miteinander verkoppelt sein. Die Gleichungen (Wellengleichung, Ausdrücke für die Ableitungen usw.) sollen diesen beiden Transformationen gegenüber kovariant sein. Es soll sich ein divergenzfreier reeller Viererstrom aus $\psi$ gemäß der Wellengleichung bilden lassen, da ein solcher einen Erhaltungssatz liefert, an den die physikalische Deutung anknüpfen kann (Normierungsbedingung).

---

[1]) Bezeichnungen: $\bar{A}$ = konjugiert-komplex von $A$, $\tilde{A}$ = Transponierte, $A^\dagger = \tilde{\bar{A}}$ = Adjungierte, bezüglich des *S*-Raums.

Wir linearisieren die Wellengleichung zweiter Ordnung[1])

$$\left(\sigma^2 \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^\mu} \sqrt{-g}\, g^{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x^\nu} + 1\right) \psi = 0 \tag{1,1}$$

und können dies exakt tun im ebenen Raum mit Lorentzschen oder anderen konstanten $g_{\mu\nu}$. Wir nehmen die linearisierte Wellengleichung gegenüber der Wellengleichung zweiter Ordnung als exakt an auch im Falle nicht ebener $g_{\mu\nu}$, die von den ebenen entsprechend dem Gravitationsfeld abweichen (abgesehen von gravitierenden Massen*punkten* und abgesehen von der Welt als Ganzes ist diese Abweichung nur sehr gering). Nun aber ist die linearisierte Wellengleichung allgemein kovariant, also gilt sie z. B. auch in Kugelkoordinaten, wo die $g_{\mu\nu}$ wesentlich von konstanten $g_{\mu\nu}$ abweichen. — Ebenso soll die linearisierte Wellengleichung mit elektromagnetischen Potentialen nur im Falle des Verschwindens der letzteren in die Wellengleichung zweiter Ordnung, das ist (1, 1) übergehen.

*2. Spezielle Relativitätstheorie.* Wir gehen aus von der Zerlegung des Linienelements in reellen Koordinaten

$$\mathrm{d}s^2 = g_{\mu\nu}\, \mathrm{d}x^\mu\, \mathrm{d}x^\nu = -(\overline{\gamma_\mu\, \mathrm{d}x^\mu})\,(\gamma_\nu\, \mathrm{d}x^\nu),$$

d. h. von

$$\bar{\gamma}_\mu \gamma_\nu + \bar{\gamma}_\nu \gamma_\mu = -2\, g_{\mu\nu} \cdot 1\,. \tag{2,1}$$

Im speziell relativistischen Falle (dieselbe Gleichung mit aufgelegten Nullen bzw. auch lateinischen Indizes)[2]) geht dies mit

$$\mathring{\gamma}_1 = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}, \quad \mathring{\gamma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathring{\gamma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathring{\gamma}_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{2,2}$$

Wir definieren

$$\gamma^\mu = g^{\mu\nu} \gamma_\nu, \tag{2,3}$$

woraus

$$\bar{\gamma}^\mu \gamma^\nu + \bar{\gamma}^\nu \gamma^\mu = -2\, g^{\mu\nu} \cdot 1 \tag{2,4}$$

folgt. Wir erfüllen (1, 1) im speziell relativistischen Falle mit

$$\sigma \mathring{\gamma}^\nu \frac{\partial}{\partial \mathring{x}^\nu} \psi = \overline{\psi}, \tag{2,5}$$

---

[1]) Im Falle der gewöhnlichen Quantenmechanik ist $\sigma = \hbar/mc$, oder falls wir $M = \varkappa m$ in cm messen, können wir

$$\sigma = \frac{h'}{M} \quad \text{mit} \quad h' = \frac{\hbar \varkappa}{c} = \frac{6{,}61 \cdot 10^{-27}\ \text{erg sec} \cdot 1{,}87 \cdot 10^{-27}\ \text{cm/g}}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10}\ \text{cm/sec}}$$
$$= 0{,}656 \cdot 10^{-64}\ \text{cm}^2$$

schreiben. — [2]) $\mathring{\ }$ bezeichnet speziell relativistische Werte, lateinische Indizes beziehen sich auf die lokalen pseudoorthogonalen Vierbeine, griechische Indizes auf das allgemeine Weltpunktkoordinatensystem.

woraus

$$\sigma \overline{\mathring{\gamma}^{\mu}} \frac{\partial}{\partial \mathring{x}^{\mu}} \sigma \mathring{\gamma}^{\nu} \frac{\partial}{\partial \mathring{x}^{\nu}} \psi = \psi,$$

mit (2, 4) also (1, 1) folgt.

Die Forderung (2, 1) läßt (auch im allgemein relativistischen Falle) auf alle Fälle noch eine beliebige $S$-Transformation offen:

$$\gamma'_{\nu} = \overline{S^{-1}} \gamma_{\nu} S, \tag{2, 6}$$

desgleichen für die $\gamma^{\nu}$; ferner kann man in (2, 1) noch zu den konjugiert-komplexen Werten übergehen. Wir wollen die Werte (2, 2) das „ausgezeichnete $\mathring{\gamma}_{\nu}$-Feld" nennen.

Es ist bemerkenswert, daß, wie mir scheint, die einzig mögliche Weise, mit zweireihigen Matrizen $\mathring{g}_{\tau s}$[1]) zu zerlegen, die oben angegebene ist, und daß dies notwendig zu einer metrischen Fundamentalform vom Trägheitsindex 3 führt.

*3. Allgemeine Relativitätstheorie, ausgezeichnetes $\gamma^{\nu}$-Feld.* In jedem Punkt läßt sich das allgemeine $x^{u}$-Koordinatensystem durch je ein lokales speziel relativistisches $\mathrm{d}\mathring{x}^{\tau}$ (pseudoorthogonales Vierbein) vermöge

$$\mathrm{d}x^{u} = a^{u}_{\cdot\tau} \mathrm{d}\mathring{x}^{\tau}, \qquad \mathrm{d}\mathring{x}^{s} = b^{\cdot s}_{\nu} \mathrm{d}x^{\nu} \tag{3, 1 1}$$

ausdrücken. Wir transformieren dabei $\gamma^{u}$ als kontravarianten Vektor und erhalten ein ausgezeichnetes $\gamma^{u}$-Feld

$$\gamma^{u} = a^{u}_{\cdot\tau} \mathring{\gamma}^{\tau}, \qquad \gamma_{u} = b^{\cdot\tau}_{u} \mathring{\gamma}_{\tau}. \tag{3, 1 2}$$

Je nach Wahl der lokalen Vierbeine (und Numerierung deren räumlicher Koordinatenachsen) gibt es verschiedene ausgezeichnete $\gamma^{u}$-Felder; für ein ausgezeichnetes Feld gilt immer $\mathring{\gamma}^{\tau} = \mathrm{const}$. Damit ist wegen der Reellität der $a, b$ Gleichung (2, 4), (2, 1) auch im allgemein relativistischen Falle erfüllt.

Wir leiten nun die Differentialgleichung für das ausgezeichnete $\gamma^{\nu}$-Feld ab. Aus (3, 1 2) folgt:

$$\frac{\partial \gamma_{\nu}}{\partial x^{\lambda}} = \frac{\partial b^{\cdot\tau}_{\nu}}{\partial x^{\lambda}} \mathring{\gamma}_{\tau} = \frac{\partial b^{\cdot\tau}_{\nu}}{\partial x^{\lambda}} a^{u}_{\cdot\tau} \gamma_{u} = C^{u}_{\nu\lambda} \gamma_{u}, \tag{3, 2 1}$$

oder mit[2])

$$A_{u\nu\lambda} = g_{u\varkappa} A^{\varkappa}_{\cdot\nu\lambda} = g_{u\varkappa} (C^{\varkappa}_{\nu\lambda} + \Gamma^{\varkappa}_{\nu\lambda}), \tag{3, 2 2}$$

$$\frac{\partial \gamma_{\nu}}{\partial x^{\lambda}} + \Gamma^{u}_{\nu\lambda} \gamma_{u} - A_{u\nu\lambda} \gamma^{u} = 0. \tag{3, 2 3}$$

---

[1]) l. c. S. 705, Anm. 2. — [2]) Bezeichnungen der $\Gamma^{\varkappa}_{\nu\lambda}$, $R_{\nu\tau\varrho}{}^{\varkappa}$ wie bei Einstein und Eddington.

Unter Benutzung der Definition (3, 2 1) von $C^{u}_{\nu\lambda}$ einerseits, der Ricci-Identität andererseits erhalten wir

$$C^{\varkappa}_{u\lambda}\, g_{\varkappa\nu} + C^{\varkappa}_{\nu\lambda}\, g_{u\varkappa} = \frac{\partial\, g_{u\nu}}{\partial\, x^{\lambda}} = -\,\Gamma^{\varkappa}_{\nu\lambda}\, g_{\varkappa u} - \Gamma^{\varkappa}_{u\lambda}\, g_{\varkappa\nu},$$

$$A_{u\nu\lambda} + A_{\nu u\lambda} = 0. \tag{3, 3 1}$$

Ferner gilt mit

$$s^{u\varkappa} = \tfrac{1}{2}\,(\overline{\gamma^{u}}\,\gamma^{\varkappa} - \overline{\gamma^{\varkappa}}\,\gamma^{u}), \tag{3, 4 1}$$

$$\gamma_{\nu}\, s^{u\varkappa} - \overline{s^{u\varkappa}}\,\gamma_{\nu} = 2\,(\delta^{\varkappa}_{\nu}\,\gamma^{u} - \delta^{u}_{\nu}\,\gamma^{\varkappa}). \tag{3, 4 2}$$

Darum und wegen (3, 3 1) läßt sich

$$-\,A_{u\nu\lambda}\,\gamma^{u} = \gamma_{\nu}\,\Gamma_{\lambda} - \overline{\Gamma_{\lambda}}\,\gamma_{\nu} \pm 2\,i\,\varphi_{\lambda}\,\gamma_{\nu} \tag{3, 5 1}$$

mit

$$\Gamma_{\lambda} = -\,\tfrac{1}{4}\,A_{u\varkappa\lambda}\, s^{u\varkappa} + a_{\lambda}\cdot 1 \mp i\,\varphi_{\lambda}\cdot 1 \tag{3, 5 2}$$

bei beliebigen reellen $a_{\lambda}$, $\varphi_{\lambda}$ erfüllen. $\varphi_{\lambda}$ kann als elektromagnetisches Potential gedeutet werden:

$$\varphi_{\lambda} = \frac{q}{\hbar c}\,(\mathfrak{A}_{x}, \mathfrak{A}_{y}, \mathfrak{A}_{z}, -\,\varphi), \tag{3, 5 3}$$

wo $q$ die Ladung des im Felde sich bewegenden Teilchens einschließlich Vorzeichen ist.

Die Differentialgleichung für die $\gamma_{\nu}$,

$$\nabla_{\lambda}\gamma_{\nu} = \frac{\partial\,\gamma_{\nu}}{\partial\, x^{\lambda}} + \Gamma^{u}_{\nu\lambda}\,\gamma_{u} - \overline{\Gamma_{\lambda}}\,\gamma_{\nu} + \gamma_{\nu}\,\Gamma_{\lambda} = \mp\, 2\,i\,\varphi_{\lambda}\,\gamma_{\nu} \tag{3, 6}$$

wollen wir von nun an in dieser Form beibehalten. Die $\Gamma_{\lambda}$ sind kovariante Vektoren.

*4. S-Transformationen.* Die Überlegungen von *3.* galten nur für das ausgezeichnete $\gamma^{\nu}$-Feld. Wir sahen aber bereits, daß beim Transformationsgesetz (2, 6), (3, 1 2) für die $\gamma_{\nu}$ die Beziehungen (2, 1), (2, 4) Punkt- und $S$-kovariant sind. Verlangt man ebenfalls noch die $S$-Kovarianz von (3, 6), so ist die Existenz und der Wert der $\Gamma_{\lambda}$ im allgemeinsten Falle sichergestellt. Man erreicht dies mit dem Transformationsgesetz

$$\Gamma'_{\lambda} = S^{-1}\,\Gamma_{\lambda}\,S - S^{-1}\,\frac{\partial\, S}{\partial\, x^{\lambda}}\,. \tag{4, 1}$$

(3, 5 2) gilt demnach wirklich nur für das ausgezeichnete $\gamma_{\nu}$-Feld.

*Grundzüge der S-Tensor-Transformationstheorie.* Alle $S$-Transformationen sollen zusammen eine Gruppe bilden:

$$S_{1}\, S_{2} = S_{3}. \tag{4, 2 1}$$

($S_3$ bedeute: erst $S_1$, dann $S_2$ angewandt). Eine Größe $G$ heiße ein $S$-Tensor, wenn sie bei $S$-Transformationen nach dem Gesetz

$$G' = P G Q \tag{4,2 2}$$

transformiert, wo die in

$$P = p(S), \qquad Q = q(S) \tag{4,2 3}$$

auftretenden Funktionen $p(S)$, $q(S)$ auch noch von der Art der Größe $G$ abhängen. Die Homomorphie der Abbildung von $S$ auf $G'$ verlangt nach (4, 2 1) für die zusammengesetzte Transformation

$$G' = p(S_1 S_2)\, G\, q(S_1 S_2) = p(S_2)\, p(S_1)\, G\, q(S_1)\, q(S_2), \tag{4,3}$$

d. h. $p(S)$ muß der Reihe 1, $S^{-1}$, $\overline{S^{-1}}$, $\widetilde{S}$, $S^{\dagger}$ ... und $q(S)$ der Reihe 1, $S$, $\overline{S}$, $\widetilde{S^{-1}}$, $S^{-1\dagger}$ ... entnommen sein. — Eine zusammengesetzte Größe $G = G_1 G_2$ ist ein $S$-Tensor, wenn $Q_1 P_2 = 1$. Der in $G$ lineare Differentialausdruck $\nabla_\varkappa G$ sei kovariant gegen Punkttransformationen und transformiere bei $S$-Transformationen wie $G$:

$$(\nabla_\varkappa G)' = P\,(\nabla_\varkappa G)\, Q. \tag{4,4 1}$$

Endlich sei die Produktregel

$$(\nabla_\varkappa G_1 G_2) = (\nabla_\varkappa G_1)\, G_2 + G_1\, (\nabla_\varkappa G_2), \tag{4,4 2}$$

was vermöge derselben Beziehung für die allgemein relativistischen $\overset{\circ}{\nabla}_\varkappa$ und wegen (4, 4 1) eine naheliegende Forderung ist. Gleichung (4, 4 2) verlangt, daß allgemein der Ausdruck auf der rechten Seite genau so gebaut ist, wie die Ableitung einer $G_1 G_2$-Größe, im speziellen gleich $(\overset{\circ}{\nabla}_\varkappa G_1 G_2)$, falls $G_1 G_2$ eine c number ist. — Diese Transformationsgesetze (allgemein relativistische und $S$-Transformationen) bestimmen schon beinahe die Form der Ableitungen. Was an Willkür noch übrigbleibt, wird zur Erfüllung spezieller Forderungen [Kovarianz von (2, 1) nach (2, 6); Kovarianz von (3, 6);

$$(\nabla_\varkappa \alpha\, \gamma^\nu) = 0 \tag{4,45}$$

zwecks Divergenzfreiheit des Viererstroms] benutzt.

Für den allgemein relativistischen Skalar $\psi$,

$$\psi' = S^{-1}\, \psi \tag{4,5 1}$$

ist gemäß (4, 4 1) und (4, 1)

$$\nabla_\varkappa \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x^\varkappa} - \Gamma_\varkappa\, \psi \tag{4,5 2}$$

eine kovariante Ableitung, was die Wellengleichung

$$\sigma \gamma^\nu \nabla_\nu \psi = \overline{\psi} \tag{4,6}$$

kovariant macht. Im Falle $\varphi_\nu = 0$ und verschwindender Raumkrümmung $R_{\varrho\sigma\nu}^{\cdot\cdot\cdot\mu} = 0$, der auf speziell relativistische Koordinaten gebracht werden kann, sind die $\Gamma_\varkappa$ nach (3, 2 1), (3, 2 2), (3, 5 2) ein Multiplum $a_\varkappa$ der Einheitsmatrix, das in unserem Falle [Gleichung (5, 3 3)] verschwindet. Also geht dabei (4, 6) in (2, 5) über, gemäß den in *1.* gestellten Forderungen. — Für $\psi^\dagger$,

$$\psi^{\dagger\prime} = \psi^\dagger S^{-1\dagger} \tag{4, 7 1}$$

ist in analoger Weise

$$\nabla_\varkappa \psi^\dagger = \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x^\varkappa} - \psi^\dagger \Gamma_\varkappa^\dagger \tag{4, 7 2}$$

eine kovariante Ableitung.

*5. Bargmannscher Operator* $\alpha$. Um die Reellität des Viererstroms (6, 1) zu gewährleisten, führte Bargmann einen hermitesierenden Operator ein. Mit dem ausgezeichneten Wert

$$\mathring{\alpha} = -\mathring{\gamma}^4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{5, 1}$$

wird $\mathring{\alpha}\mathring{\gamma}^1$, $\mathring{\alpha}\mathring{\gamma}^2$, $\mathring{\alpha}\mathring{\gamma}^3$, $\mathring{\alpha}\mathring{\gamma}^4$ hermitesch. Es ist also im speziell relativistischen Falle

$$\alpha + \widetilde{\alpha} = 0, \tag{5, 2 1}$$

$$(\alpha\gamma^\nu)^\dagger = \alpha\gamma^\nu. \tag{5, 2 2}$$

Diese beiden Gleichungen sind gegen allgemeine Punkttransformationen kovariant, wenn dabei $\alpha = \mathring{\alpha}$ invariant gelassen wird (ausgezeichnete $\gamma^\nu$-Felder). Deren Kovarianz gegen $S$-Transformationen (beliebiges $\gamma^\nu$-Feld) wird durch

$$\alpha' = S^\dagger \alpha \bar{S} \tag{5, 3 1}$$

gewährleistet.

Die kovariante Ableitung

$$\nabla_\varkappa \alpha = \frac{\partial \alpha}{\partial x^\varkappa} + \Gamma_\varkappa^\dagger \alpha + \alpha \bar{\Gamma}_\varkappa \tag{5, 3 2}$$

erfüllt die in *4.* gestellten Anforderungen und hat im Falle des ausgezeichneten Feldes den Wert $2 a_\varkappa \alpha \pm 2 i \varphi_\varkappa \alpha$ [siehe Gleichung (3, 5 2)]. Mit

$$a_\varkappa = 0, \qquad \nabla_\varkappa \alpha = \pm 2 i \varphi_\varkappa \alpha \tag{5, 3 3}$$

erhalten wir Divergenzfreiheit des Viererstroms (6, 2) sowie die Beziehung (4, 4 5).

Aus (5, 2 1) folgt

$$\alpha = \alpha \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{5, 4}$$

wo die Zahl $\alpha$ keine $S$-Invariante ist. Bei gegebenem $\Gamma_\varkappa$-Feld bestimmt sich $\alpha$ gemäß (5, 3 2), (5, 3 3), (5, 4) aus

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x_\varkappa} + (\overset{\overline{\Gamma}_\varkappa}{11} + \overset{\overline{\Gamma}_\varkappa}{22})\,\alpha = \pm 2\,i\,\varphi_\varkappa \alpha. \tag{5,5}$$

Die Gleichungen (2, 6), (3, 6); (4, 5 1), (4, 5 2); (4, 7 1), (4, 7 2); (5, 3 1), (5, 3 2) zeigen, wie man ganz allgemein aus der Form des Transformationsgesetzes auf die Form des Differentiationsgesetzes schließen kann: Einem vorderen bzw. hinteren $S$ entspricht ein additives Glied mit vorderem bzw. hinterem $\Gamma_\varkappa$. Einem reziproken $S$ ein Minuszeichen. Einem gekreuzten bzw. konjugiert-komplexen $S$ ein ebensolches $\Gamma_\varkappa$. Diese Regel entspricht der analogen Regel der kovarianten bzw. kontravarianten Differentiation mittels $\Gamma^\mu_{\nu\varrho}$ in der allgemeinen Relativitätstheorie. Man überzeugt sich leicht, daß auch die Produktregel und (4, 3) mit diesen Definitionen erfüllt ist.

*6. Viererstrom.* Der wegen (5, 2 2) reelle Viererstrom ($S$-Invarante)

$$s^\nu = \psi^\dagger \alpha \gamma^\nu \psi \tag{6,1}$$

hat die folgende reelle Divergenz

$$(\nabla_\nu \alpha \gamma^\nu) = (\nabla_\nu \alpha)\,\gamma^\nu + \alpha\,(\nabla_\nu \gamma^\nu) = \pm 2\,i\,\varphi_\nu \alpha \gamma^\nu \mp 2\,i\,\varphi_\nu \alpha \gamma^\nu = 0;$$

man erhält $\nabla_\nu \gamma^\nu$ aus $\nabla_\lambda \gamma_\nu$ durch Heraufziehen des Index $\nu$ und Verjüngung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial \mathfrak{f}^\nu}{\partial x^\nu} &= \nabla_\nu s^\nu = (\nabla_\nu \psi^\dagger)\,\alpha \gamma^\nu \psi + \psi^\dagger \alpha \gamma^\nu (\nabla_\nu \psi) \\ &= (\alpha \gamma^\nu \nabla_\nu \psi)^\dagger \psi + \psi^\dagger (\alpha \gamma^\nu \nabla_\nu \psi) \\ &= \frac{1}{\sigma}(-\bar{\psi}^\dagger \bar{\alpha} \psi + \psi^\dagger \alpha \bar{\psi}) = 0, \end{aligned} \tag{6,2}$$

letzteres, weil der letzte Ausdruck rein-imaginär ist. $s^4$ ist überall positiv, weil es für das ausgezeichnete Feld (5, 1) so ist.

Aus (6, 2) folgt durch Integration über ein unbestimmtes Zeitintervall $x^4$ und über den Raum $x^1\,x^2\,x^3$, falls $s^\nu$ außerhalb des betrachteten Raumgebiets (im „Unendlichen") verschwindet, die Invariante

$$J = \iiint \mathfrak{f}^4\,\mathrm{d}x^1\,\mathrm{d}x^2\,\mathrm{d}x^3, \tag{6,3}$$

welche als Normierungsbedingung verwendet werden kann. $s^\nu$ ist als Wahrscheinlichkeitsstromdichte zu interpretieren.

Für zwei beliebige $\psi$ Lösungen $\psi_m$, $\psi_n$ läßt sich der reelle Viererstrom ($S$-Invariante)

$$s^{\nu}_{mn} = \tfrac{1}{2}\,(\psi^{\dagger}_m\,\alpha\,\gamma^{\nu}\,\psi_n + \psi^{\dagger}_n\,\alpha\,\gamma^{\nu}\,\psi_m) \tag{6, 4}$$

bilden, wofür wieder

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\,\frac{\partial\,\mathfrak{f}'_{mn}}{\partial\,x^{\nu}} = \nabla_{\nu}\,s^{\nu}_{mn} = 0, \tag{6, 5}$$

$$J_{mn} = \iiint \mathfrak{f}^{4}_{mn}\,\mathrm{d}\,x^{1}\,\mathrm{d}\,x^{2}\,\mathrm{d}\,x^{3} \tag{6, 6}$$

eine Invariante ist.

Hat man ein System von Lösungen der Wellengleichung (4, 6), so läßt sich zu je zwei von diesen nach (6, 6) eine in $m$ und $n$ symmetrische reelle Invariante $J_{mn}$ bilden. Bei gegebenem $\gamma^{\nu}$, $\Gamma_{\lambda}$-Feld können $\psi$ Lösungen mit beliebigen reellen Koeffizienten superponiert werden:

$$\psi'_{n'} = \sum_{n} c^{n}_{n'}\,\psi_n\,. \tag{6, 7}$$

Durch zweckmäßige Wahl[1]) der $c^{n}_{n'}$ läßt es sich erreichen, daß

$$J'_{m'n'} = \sum_{mn} c^{m}_{m'}\,c^{n}_{n'}\,J_{mn} = \pm\,\delta_{m'n'}$$

wird (Hauptachsentransformation). Für $m' = n'$ wird

$$J'_{m'm'} = \iiint \psi^{\dagger'}_{m'}\alpha\,\gamma^{4}\,\psi'_{m'}\sqrt{-g}\,\mathrm{d}\,x^{1}\,\mathrm{d}\,x^{2}\,\mathrm{d}\,x^{3}\,.$$

Für das ausgezeichnete $\gamma'$-Feld ist $\alpha\,\gamma^{4}$ die Einheitsmatrix, also $J'_{m'm'}$ positiv:

$$J'_{m'n'} = \delta_{m'n'}\,, \tag{6, 8}$$

$J'_{m'n'}$ ist $S$ — und allgemein — invariant. Die z. B. aus stationären Lösungen $\psi_n$ in geeigneter Weise gebildeten Linearkombinationen $\psi'_{n'}$ sind also ein normiertes Orthogonalsystem.

*7. Beinkovarianz*, d. h. Kovarianz der Theorie gegenüber eigentlichen Lorentz-Transformationen der ausgezeichneten Vierbeine (keine Spiegelungen). Die Beinkovarianz wird nachgewiesen, indem sie auf die schon vorhandene $S$-Kovarianz zurückgeführt wird: Wir weisen die zweideutige Darstellbarkeit von Beintransformationen durch unimodulare $\pm$ $S$-Transformationen nach[2]).

a) Darstellbarkeit von Beintransformationen durch unimodulare $S$-Transformationen bezüglich der $\gamma^{\nu}$ und $\alpha$. Dazu betrachten wir drei Felder:

---

[1]) Eine diesbezügliche Anregung verdanke ich Herrn Molsen. — [2]) Für einen freundlichen Hinweis bezüglich dieser Nummer danke ich Herrn Akeley bestens.

1. das ausgezeichnete $\mathring{\alpha}, \mathring{\gamma}^r$-Feld an einem ursprünglichen Vierbeinfeld,

2. dieselben ausgezeichneten Werte $\mathring{\alpha}, \mathring{\gamma}^r$ an einem anderen Vierbeinfeld $\mathrm{d}\,\mathring{x}_2^r = a^r_{\cdot s}\,\mathrm{d}\,\mathring{x}_1^s$; bezogen aufs ursprüngliche Koordinatensystem werden diese Werte

$$\mathring{\gamma}^{r'} = b_s^{\cdot r}\,\mathring{\gamma}^s \qquad \mathring{\alpha}' = \mathring{\alpha}, \tag{7,11}$$

3. das ursprüngliche Feld 1 mittels einer $S$-Transformation transformiert

$$\mathring{\gamma}^{r''} = \overline{S^{-1}}\,\mathring{\gamma}^r\,S \qquad \mathring{\alpha}'' = S^\dagger\,\mathring{\alpha}\,\overline{S}, \tag{7,12}$$

derart, daß diese $S$-transformierten Werte gleich den beintransformierten werden:

$$b_s^{\cdot r}\mathring{\gamma}^s = \overline{S^{-1}}\,\mathring{\gamma}^r\,S \qquad \mathring{\alpha} = S^\dagger\,\mathring{\alpha}\,\overline{S}. \tag{7,2}$$

Die zweite dieser Gleichungen zieht Unimodularität $|S| = 1$ als notwendige und hinreichende Bedingung nach sich. Sodann sieht man unter Benutzung von (2, 4), daß der Ansatz der ersten Gleichung (7, 2) ganz von selbst pseudoorthogonale $b_s^{\cdot r}$ bedingt (Lorentz-Transformationen). Die Ausrechnung dieser Gleichung zeigt ferner, daß die $b_s^{\cdot r}$ von selbst reell sind, ohne Einschränkung von $S$. Es sind also noch drei komplexe Parameter in $S$ frei, welche zur Befriedigung von (7, 2) bei beliebiger (sechsparametriger) Lorentz-Transformation dienen (man kann bei infinitesimalen Transformationen leicht $S$ aus $b_s^{\cdot r}$ explizit berechnen).

Die Darstellung ist zweideutig[1]), weil durch (7, 2) $S$ nur bis aufs Vorzeichen bestimmt ist. (Man könnte aber vielleicht die Vorzeichenunbestimmtheit von $S$ als Eichfaktor $S = \pm 1$ auffassen (siehe unten): so daß dann die Gruppe der $S$-Transformationen zu der Gruppe von Eichtransformationen $S \cdot 1$ und Beintransformationen $b_s^{\cdot r}$ einstufig isomorph wird).

b) Darstellbarkeit bezüglich der übrigen Größen $\Gamma_\lambda$ und $\psi$. $\Gamma_\lambda$ ist in jedem Falle die bis auf ein additives Multiplum der Einheitsmatrix bestimmte Lösung von (3, 6). Für das ausgezeichnete Feld 1 ist [gemäß (3, 5 2) und (5, 3 3) oder (5, 5)] Spur $\Gamma_\lambda = \mp 2\,i\,\varphi_\lambda$. Für das unimodular transformierte Feld 3 ist Spur $\Gamma''_\lambda = $ Spur $\Gamma_\lambda = \mp 2\,i\,\varphi_\lambda$. Für das beintransformierte Feld 2 ist Spur $\Gamma'_\lambda = \mp 2\,i\,\varphi_\lambda$, weil die Spuren aller $\mathring{s}^{r\,t}$ verschwinden. — Da aber die Gleichung (3, 6) ($\mathring{\gamma}^{r'} = \mathring{\gamma}^{r''}$) für $\Gamma_\lambda$, und die Spur $\Gamma_\lambda$ im Falle 2 und 3 dieselben sind, so sind die $\Gamma_\lambda$ dieselben, d. h. die Beintransformation ist gleichbedeutend mit der in a) bestimmten $S$-Transformation.

[1]) Worauf mich Herr Bargmann aufmerksam machte.

Damit ist aber auch der Wert des beintransformierten $\psi'$ als Lösung von (4, 6) gleich dem Wert des $S$-transformierten $\psi''$. Denn nach obigem gilt dies für die Werte der Koeffizienten $\gamma^\nu$ und $\Gamma_\nu$, und die „Rand"-bedingungen für $\psi$ im Unendlichen sind ja bein- und $S$-invariant. — $s^\nu$ ist beininvariant. — Damit ist die Beinkovarianz der Theorie nachgewiesen.

Für eine einfache Integration der Wellengleichung ist es unter Umständen wichtig, die ausgezeichneten Vierbeine geschickt zu wählen, dann sind bei zweckmäßiger Wahl die beiden Komponenten der $\psi$-Lösung je einfache Ortsfunktionen, so brauchen sie es bei anderer Vierbeinwahl ($\sim S$-Transformation) nicht mehr zu sein.

*Weylsche „Eich"transformation*[1]). Eine $S$-Transformation der Form $S = \overset{\circ}{S} \cdot 1$ (komplexes Vielfaches der Einheitsmatrix) führt zum Übergang zu

$$\psi' = \overset{\circ}{S}^{-1} \psi \qquad \pm \varphi'_\lambda = \pm \varphi_\lambda - i \frac{\partial \ln \overset{\circ}{S}}{\partial x^\lambda}, \tag{7,3}$$

wenn $\varphi'_\lambda$ als der in einer gestrichenen Gleichung (3, 5 2) auftretende Wert verstanden wird. (7, 3) ergibt sich aus dem Transformationsgesetz (4, 1). — Auch eine geschickt gewählte Eichtransformation kann eventuell das Integrationsverfahren vereinfachen. —

Eine beliebige $S$-Transformation ist also isomorph einer Beintransformation und einer Eichtransformation.

*8. Beinspiegelungen.* Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, daß wegen der allgemeinen Punktkoordinatenkovarianz der Theorie dieselbe auch gegen „Spiegelungen des Koordinatensystems", d. h. Vorzeichenumkehr einer der Koordinaten kovariant ist. Lorentz-Drehungen und Spiegelungen der lokalen infinitesimalen Weltpunktkoordinaten sind ja nur Spezialfälle allgemeiner infinitesimaler Koordinatentransformationen.

Wir betrachten nun aber noch Spiegelungen der Vierbeine. Eine beliebige Spiegelung der Beinachsen kann in eine (Lorentz-)Drehung und eine Spiegelung der $\mathrm{d}\mathring{x}^1$-Achse zerlegt werden. Befassen wir uns also allein mit letzterer, indem wir folgende Felder betrachten:

1. $\mathring{\gamma}^r$ zu den ursprünglichen Vierbeinen,
2. $\mathring{\gamma}^{r'}$ zu den gespiegelten Vierbeinen,

was bezüglich der ursprünglichen Vierbeine die Komponenten $\mathring{\gamma}^{r'} = \overline{\mathring{\gamma}^r}$ hat. Machen wir also in der Theorie bei beibehaltenen Vierbeinen die Übergänge

$$\gamma^\nu \to \gamma^{\nu'} = \overline{\gamma^\nu}, \qquad \psi \to \psi' = \overline{\psi} \tag{8,11}$$

[1]) Das Bestehen eines direkten Zusammenhangs von H. Weyls (l. c.) Eichtheorie mit dem vom Verf. diskutierten Eichinvarianzprinzip, ZS. f. Phys. **95**, 243, 1935, ist fraglich.

(eventuell auch $S \to S' = \bar{S}$), so sind dieselben mit einer Beinspiegelung gleichbedeutend. Machen wir außerdem gleichzeitig damit den Übergang

$$\varphi_\lambda \to \varphi'_\lambda = -\varphi_\lambda , \tag{8,12}$$

d. h. wechseln wir überall das Vorzeichen von $\varphi_\lambda$, so wird auch

$$\Gamma'_\nu = \overline{\Gamma}_\nu , \qquad \alpha' = \bar{\alpha} , \tag{8,13}$$

und die gestrichenen Größen sind ebenfalls eine Lösung der Gleichungen, falls es die ungestrichenen waren. $s^{\nu'} = s^\nu$ bleibt bei diesem Übergang invariant. Die Differentialgleichungen der Theorie, welche explizit und implizit $\varphi_\lambda$ enthalten, können nach obigem nicht beinspiegelkovariant genannt werden. Doch scheint mir, daß die Beinspiegelkovarianz gar nicht a priori zu fordern ist.

Die doppelten Vorzeichen vor $\varphi_\lambda$ beziehen sich nur auf die erwähnte Vorzeichenumkehr bei Spiegelungen. Bei gegebenem äußeren Feld und Vorzeichen der Ladung $q$ (3, 5 3) und bei gegebenem Drehsinn der Vierbeine (ein Rechtsbein wollen wir ein rechtsschraubendes räumliches Bein $\vec{z} = [\vec{x}\,\vec{y}]$ mit positivem Zeitablauf oder ein linksschraubendes räumliches Bein mit negativem Zeitablauf nennen, die anderen Fälle heißen Linksbeine) soll nur eines der Vorzeichen gelten. Denn sonst entsprächen ja einer positiven Ladung $q$ zwei $\psi$ Lösungen (die zu $\pm\varphi_\lambda$ gehörigen), und *ebendieselben* auch der negativen Ladung $q$.

Folgendes ist noch bemerkenswert: Man könnte an Stelle von (3, 5 3) ein anderes $\varphi_\lambda$ durch

$$\varphi_\lambda = \frac{e}{\hbar c}(\mathfrak{A}_x, \mathfrak{A}_y, \mathfrak{A}_z, -\varphi) \tag{8,2}$$

definieren, wo $e$ immer positiv und demZahlenwert nach gleich derElementarladung ist (wobei natürlich $\mathfrak{A}$ und $\varphi$ durch die vorzeichenbehafteten äußeren Ladungen $q_a$ nach der Maxwellschen Theorie bedingt sind). Und man würde dann in der ganzen Theorie das $\pm$ Vorzeichen vor $\varphi_\lambda$ durch eines der beiden Vorzeichen ersetzen. Dann würde das Rechtsbeinsystem der Bewegung eines Elektrons im äußeren Feld $\varphi_\lambda$, das Linksbeinsystem der eines Positrons entsprechen. Und in diesem Sinne ist das Positron das gespiegelte Elektron und umgekehrt. — Man kann noch weiter sagen: Zu einem Teilchen, dessen Bewegung durch vorliegende Wellengleichung (die sich im *elektromagnetischen* Falle aufs Einkörperproblem bezieht) beschrieben werden kann, existiert auch das entgegengesetzt geladene. So existiert das Negatron, falls für die Bewegung des Protons diese Theorie

zuständig ist. Damit ist natürlich über die Stabilität der Teilchen noch nichts ausgesagt. — Schwierigkeiten in dieser Auffassungsweise bestehen für Teilchen, deren Ladung nicht gleich $\pm e$ ist.

Im Falle verschwindender elektromagnetischer Potentiale $\varphi_\lambda$, also insbesondere im reinen Gravitationsfalle, ist die ganze Theorie auch gegen Beinspiegelungen kovariant.

*9.* Der Zweck dieser Arbeit ist die Eingliederung der Quantenmechanik in die allgemeine Relativitätstheorie. Dadurch werden die Gleichungen, wie wir sahen, beinahe ohne jede Willkür und Spielraum festgelegt. Und diese Geschlossenheit der Theorie, die an vielen Stellen zutage trat, spricht sehr für dieselbe: Der Trägheitsindex der Metrik ist festgelegt; die $S$-Transformationen sind isomorph zu den Bein- und Eichtransformationen, denen gegenüber die Theorie aus physikalischen Gründen sowieso kovariant sein muß; keine Größe läuft mehr leer; die Phase von $\psi$ ist (bis auf $S$-Transformationen der ganzen Theorie) festgelegt. Ferner ist eine Vereinfachung von vierreihigen auf zweireihige Größen erreicht. Vielleicht kann diese Theorie neues Licht auf das Problem der Elementarteilchen werfen. Freilich entscheidet sich aber der Nutzen dieser Linearisierung erst an den Folgerungen.

*Anhang.* Herr Bargmann hatte die große Freundlichkeit, das Manuskript dieser Arbeit durchzusehen. Neben anderen Bemerkungen zeigte er durch Rechnungen den engen Zusammenhang der obigen Formeln mit denen der üblichen vierkomponentigen Theorie wie auch der Infeld u. van der Waerdenschen auf. Der Zusammenhang der vorliegenden Darstellung mit den üblichen Formulierungen erstreckt sich aber nur auf die Operatoren, nicht auf die Wellenfunktionen. Die Wellengleichung (4, 6) samt der konjugiert-komplexen ist nur im Falle $\varphi_\lambda = 0$ in die bisherigen Theorien einordbar.

Es zeigt sich, daß man viele der obigen Formeln, insbesondere die Differentialgleichungen für die Operatoren durch Spezialisierung aus der vierkomponentigen Theorie erhalten kann. Auf diese Weise gab Herr Bargmann noch den Nachweis, daß jede Lösung von (2, 1) sich durch die Transformationen (2, 6), (8, 11) aus einer speziellen (z. B. den ausgezeichneten Werten) gewinnen läßt. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so wäre die physikalische Theorie durch (2, 1) gar nicht eindeutig definiert, man hätte die verschiedenen nicht äquivalenten Lösungen von (2, 1) zu unterscheiden, vgl. dazu Pauli (Annalen), § 2, Infeld u. van der Waerden, § 5, Bargmann II, § 4. Weiterhin ergab sich dabei noch der Beweis für die am Schluß

von 2. gemachte Bemerkung über den Trägheitsindex (vgl. Infeld u. van der Waerden, S. 315, Fußnote).

Herr Bargmann betonte ferner die Vorzüge der nicht von Vierbeinen Gebrauch machenden Formulierung: In der Elimination dieser Vierbeine bestand der wesentliche Fortschritt der Schrödingerschen Arbeit gegenüber Fock [vgl. auch Pauli (Annalen), §2]. Der dementsprechende Nachteil der vorliegenden Theorie mit „indexreichen Beinchengleichungen" scheint mir jedoch dadurch etwas kompensiert, daß für eine Auswertung der Theorie mittels Integration der Wellengleichung im allgemeinen doch wieder die Beinformulierung erforderlich ist. Will man nicht wieder auf die vierkomponentigen Formulierungen zurückgreifen, so muß eine beinlose Formulierung der obigen Theorie erst noch ausgearbeitet werden.

Herrn Bargmann möchte ich für seine freundlichen Bemühungen herzlichsten Dank sagen.

*Stuttgart*, Salzmannweg 1, 1.

# Berichtigungen und Bemerkung zur Arbeit: „Zur allgemeinen-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen [1])“.

Von **Herbert Jehle** in Berlin.

(Eingegangen am 11. Mai 1936.)

S. 694 oben: . . . $\int^4$ positiv imaginär. — S. 694: Die Normierungsbedingung für $\psi$ lautet nach Integration über das Gebiet der $\psi$-Funktion: $i = \cdots$ (1,45). — S. 695: Der Absatz „Sind . . . gelangt“ ist zu streichen. — S. 697: . . . $2\sqrt{-g}\,\bar{\psi}\,\psi\,\langle\frac{\mathrm{d}x^4}{\mathrm{d}s}\rangle$ in einem Koordinatensystem, in welchem das betrachtete Massenpunktsystem als Ganzes ruht, nach dem Erhaltungssatz (1,41), (1,45) . . . — S. 697: also auch $R = \varrho$ (3,1). — S. 698: Die genauere Form der Feldgleichung, die von (3,22) abweicht, wird in einer späteren Note besprochen [2]). — S. 700, Zeile 21: (4,43); Zeile 26: (4,43) und (4,5). — S. 705: Zeile 8 bis 11 ist zu streichen. Statistische Deutung und bessere Integration der Wellengleichung vgl. Vierteljahrsschrift der astronomischen Gesellschaft **70**, 335, 1935, sowie eine später in dieser Zeitschrift erscheinende Note über die Unbestimmtheitsrelation

$$\Delta x_r \cdot \Delta v_r \gtrsim M.$$

Infolge der Nichtunterscheidbarkeit von Einstein-Rotverschiebung und Doppler-Effekt besteht diese Relation für die Teilchen, aus denen ein Nebel von der Gesamtmasse $M$ zusammengesetzt ist, und zwar prinzipiell, falls die Teilchen nicht als Individuen identifizierbar sind (z. B. Moleküle, die nur in großen Zeitabständen gelegentlich ein Lichtquant emittieren). Es sprechen Gründe dafür, daß diese Unbestimmtheitsrelation bei richtiger Interpretation auch für ein Sternsystem gilt, dessen Teilchen (Sterne) identifizierbare Individuen mit bestimmbarem Ort (z. B. parallaktisch) und bestimmbarer Geschwindigkeit (zeitliche Verfolgung der Bahn) sind, wobei dann $\Delta x_r$, $\Delta v_r$ als statistische Orts- und Geschwindigkeitsstreuungen der Sterne innerhalb des Systems in Erscheinung treten. Diese Unbestimmtheitsrelation rechtfertigt den Übergang von der klassisch-relativistischen Mechanik zur Wellenmechanik. Der Übergang liegt ja formal sehr nahe, weil er eine allgemeine Methode ist, und weil die klassische Theorie als Grenzfall $M \to 0$ der Wellenmechanik bestehen bleibt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **94**, 692, 1935. — [2]) Vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **82**, 265, 1927; J. Géhénian, Bull. de Belg. (5) **21**, 1071, 1935.

# Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Einkristallflächen verschiedener Orientierung. I.

Von **H. Kurzke** und **J. Rottgardt** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1936.)

Mit einer einfachen Methode wird die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der (111)- und der (11 1)-Ebene eines Wismuteinkristalls zu + 0,36 Volt bestimmt.

*Einleitung.* Messungen der Austrittsarbeit an verschieden orientierten Flächen eines Einkristalls liegen bereits für Zink und Kupfer vor[1]). Sie ergaben Unterschiede von einigen zehntel Volt. Die Ausdehnung derartiger Untersuchungen auf andere Metalle dürfte bei der Bedeutung, die sie für alle Fragen haben, die Kristallbau und Emissionsmechanismus betreffen, von Interesse sein.

Bei den bisher erschienenen Veröffentlichungen waren die Austrittsarbeiten aus der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes ermittelt oder die Thomsonsche Methode zur Bestimmung des Kontaktpotentials angewendet worden. Dazu ist entweder ein erheblicher Aufwand an Hilfsapparaturen (Doppelmonochromator usw.) oder eine komplizierte Apparatur (Thomsonsche Methode) erforderlich. Austrittsarbeitsdifferenzen können jedoch mit hinreichender Genauigkeit auf eine wesentlich einfachere Art bestimmt werden.

Bei Aufnahme der lichtelektrischen Strom-Spannungs-Charakteristik nach der Lenardschen Gegenfeldmethode erreichen die Ströme für *alle* Frequenzen des einfallenden Lichtes bei der gleichen Spannung den Sättigungswert[2]). Diese Spannung gibt das zwischen Anode und Kathode bestehende Kontaktpotential[3]) an, und ist, wie aus Experiment und Theorie folgt[4]), der Differenz der Austrittsarbeiten von Kathode und Anode gleichzusetzen. Zu seiner Ermittlung kann nach dem eben Gesagten also auch unzerlegtes Licht benutzt werden.

Das Prinzip der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Anordnung ist demnach kurz folgendes: Zwei verschieden orientierte Einkristalle, die sich nebeneinander unter Hochvakuum in einem Rohr befinden, dessen Verspiegelung als Anode dient, werden (nacheinander) mit unzerlegtem Licht

[1]) J. H. Dillon, Phys. Rev. **38**, 408, 1931; A. Nitzsche, Ann. d. Phys. **14**, 463, 1932; N. Underwood, Phys. Rev. **47**, 502, 1935. — [2]) P. Lukirsky, ZS. f. Phys. **49**, 236, 1928. — [3]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149, 1902; K. T. Compton, Phil. Mag. **33**, 579, 1912. — [4]) Müller-Pouillet, IV, 4. Kap. III, 1934.

belichtet und ihre Strom-Spannungskurven aufgenommen. Aus der Strom-Spannungskurve erhält man das für die jeweils belichtete Fläche bestehende Kontaktpotential gegen Anode. Die Differenz dieser Kontaktpotentiale entspricht dann der Austrittsarbeitsdifferenz zwischen den verschieden orientierten Flächen.

*Herstellung der Kristalle.* Die Wismutkristalle wurden nach dem von Donath und Stierstadt[1]) verbesserten Goetzschen Verfahren[2]) aus der Schmelze gezogen: Zunächst wird Wismut in Wasserstoff-Atmosphäre zur Reduktion einige Stunden Temperaturen von etwa $500^0$ bis $600^0$ ausgesetzt. Durch Ansaugen in Glasröhrchen wird aus dieser von Oxyd befreiten Schmelze die sogenannte I. Generation gewonnen. Diese Wismutstäbchen werden geätzt und in das Schmelzbett gelegt. Es besteht aus einer gut ausgetrockneten und ein wenig gefetteten Gipsform (Fig. 1). Dann läßt man den Schmelzofen langsam über das Schmelzgut hinweggleiten. Gleichzeitig durchströmt Wasserstoff die Apparatur. Im allgemeinen ist nach diesem Prozeß bereits ein Einkristall beliebiger Orientierung entstanden: II. Generation. Aus dieser erhält man durch Impfen mit Kristallen bekannter solche der gewünschten Orientierung. Diese werden als Impfkristalle für die Herstellung der bei den späteren Messungen als Ausgangsmaterial dienenden großen Einkristallblöcke verwendet. Einzelheiten über Größe und Form siehe Zeichnung. (Es wurden $P_1$- und $P_3$-Kristalle gezogen. ($P_1$ = Hauptachse senkrecht zur Richtung des Wachstums der Kristalle; $P_3$ = Hauptachse in Richtung des Wachstums der Kristalle). Dieses Verfahren bietet die beste Gewähr in jeder Hinsicht einwandfreie Kristalle zu erhalten.

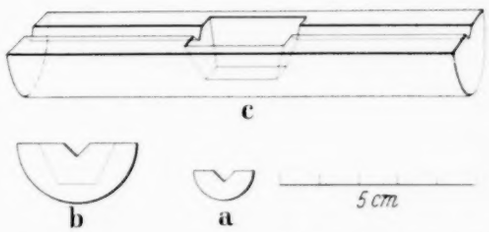



Fig. 1. Querschnitt durch das Schmelzbett für die kleinen Kristalle (1 a). Für die großen Kristalle (1 b). Ansicht (1 c).

*Die Versuchsanordnung.* Das Versuchsrohr, eine Glaskugel von 12 cm Durchmesser mit zwei zueinander senkrecht stehenden Ansätzen (Fig. 2), ist über eine Kühlfalle $F$ mit der Pumpe verbunden. Auf dem einen Ansatz $Q$ ist ein kreisförmiges Quarzfenster von 2,5 cm Durchmesser mit weißem Siegellack aufgekittet. Der zweite Ansatz $K$ endet in einem Schliff $S$, der die Kathodeneinrichtung trägt. Die Glaskugel ist innen versilbert. Zwei Platindurchschmelzungen $Pt$ ermöglichen an die Silberschicht von außen Spannung anzulegen. Ein genau passender Bernsteinklotz $B$ ist mit wenig

[1]) J. Donath und O. Stierstadt, Ann. d. Phys. **17**, 897, 1933. — [2]) A. Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.

Picein in das Rohrende des Schliffkernes eingekittet. Der Bernstein hat eine mit Gewinde versehene Bohrung, in die ein Elektronstab von 4 mm Durchmesser eingeschraubt und außen mit dem Bernstein verkittet ist. An dem anderen Ende trägt der Stab die ebenfalls aus Elektron bestehende Haltevorrichtung $T$ für die Kristalle (Fig. 3). Die Gabel $Ga$ mit dem durch eine Schraube verstellbaren Gelenk $G$ dient als Führung für den Schlitten $S$. Zwei Federchen $F_1$ gewährleisten einwandfreien Kontakt. Die beiden Kristallflächen verschiedener Orientierung werden von den Näpfchen $N_1$ und $N_2$ aufgenommen, in denen sie durch die Federn $F_2$ so gehalten werden, daß die Kristallflächen stets parallel zur Oberfläche des Schlittens liegen. Weitere Einzelheiten sind aus der Abbildung zu ersehen. Die ganze Länge des Schlittens beträgt 1,5 cm; der Durchmesser der Näpfchen 4 mm. Über den Elektronstab ist zur Isolation ein Quarzröhrchen übergeschoben.

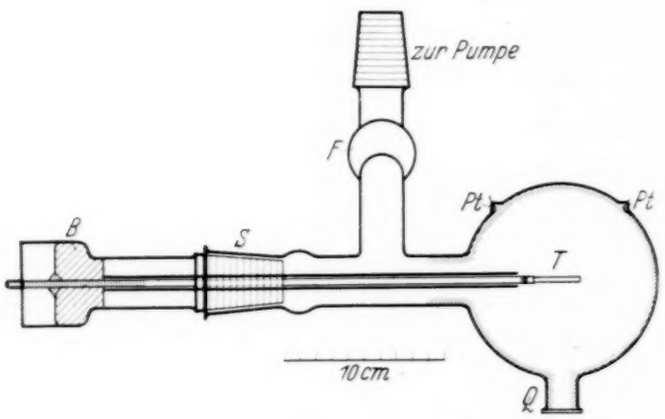



Fig. 2. Das Versuchsrohr.

Das Pumpaggregat bestand aus einer leistungsfähigen Vorpumpe, einer Quarz-Quecksilber-Diffusions- und einer Stahl-Quecksilber-Diffusions-

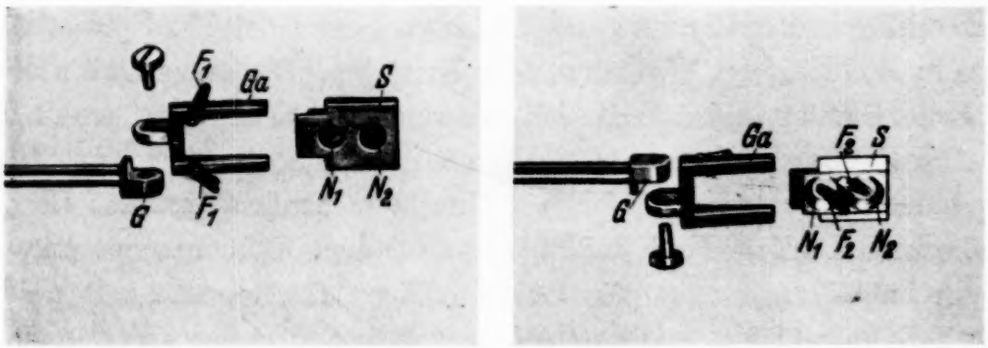



Fig. 3. Haltevorrichtung für die Kristalle.

pumpe. Die Diffusionspumpen arbeiteten parallel. 4 Minuten nach Anstellen der Vorpumpe war der Druck schon auf weniger als $^1/_{10}$ mm Hg, nach durchschnittlich 20 Minuten auf weniger als $10^{-6}$ mm Hg gesunken.

Zur Belichtung der Kathode diente eine Quarz-Quecksilber-Bogenlampe; ein vor ihr stehender Spalt wurde mit einer Quarzlinse auf die Kathode abgebildet. Die Einstellung auf die Kristallfläche konnte von der Seite aus durch eine unter $45^0$ geneigte Glasplatte kontrolliert werden, die sich zwischen Linse und Quarzfenster des Versuchsrohres befand. Zu Beginn der Messung wurde sie aus dem Strahlengang gedreht. Vor irgendwelchen Einwirkungen von Streulicht war das Versuchsrohr durch eine geerdete Aluminiumplatte abgeschirmt, die in Höhe des Quarzfensters eine kreisförmige Öffnung von 2,5 cm Durchmesser besaß. Die elektrische Anordnung ist aus dem Schaltbild zu ersehen (Fig. 4).

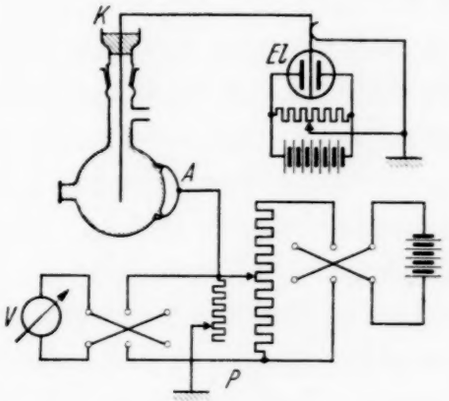



Fig. 4.
*El* = Elektrometer. *P* = Potentiometer zur Regelung der Gegenspannung. *V* = Voltmeter. *K* = Kathode des Versuchsrohres. *A* = Anode des Versuchsrohres.

Die Aufladung der Kathode wurde an einem Wulffschen Einfadenelektrometer beobachtet. Die Schneiden erhielten genau gleiche Vorspannung (50 Volt) aus einer Anodenbatterie, die über einen Widerstand von 200000 Ohm, dessen Mitte an Erde lag, kurzgeschlossen war. Bei bestimmter Schneidenstellung und Fadenspannung entsprach ein Skalenteil 0,03 Volt; eine Empfindlichkeit, die ohne Schwierigkeiten zu erreichen ist und für die vorliegende Arbeit bei weitem genügt. Eine Isolationsprüfung ergab, daß der Spannungsverlust pro Minute unter 0,005 Volt lag.

Versuchsrohr und Elektrometer befanden sich in einem Kasten aus Aluminiumblech, durch den äußere elektrostatische Störungen vollständig ausgeschaltet waren. Da die Pumpen während der Messungen liefen, mußte auch die Pumpzuleitung elektrostatisch abgesichert werden. Zu diesem Zwecke war sie außen mit Stanniol umkleidet; an der inneren Wandung des Glasrohres lag ein Aluminiumblech fest an. Über eine Platindurchschmelzung war das Aluminiumblech mit der geerdeten Stanniolumhüllung verbunden.

*Das Einsetzen der Kristalle.* Von den vorhandenen großen Kristallblöcken wurden Scheiben von etwa 5 mm Dicke in der Hauptspaltebene mit einer Rasierklinge abgespalten. An Hand eines Modells wurde die ungefähre Lage der Nebenspaltebene ermittelt und aus den Scheiben ungefähr $4 \times 4$ mm$^2$ große Plättchen von 1 bis 2 mm Dicke in der Haupt- oder Nebenspaltebene abgespalten. Nach einiger Übung gelang es, Nebenspaltebenen herzustellen, die ihrem Aussehen nach kaum von der Hauptspaltebene zu unterscheiden

waren. Die Plättchen wurden in die vorher justierte Kathodeneinrichtung eingesetzt.

Im allgemeinen befanden sich die gespaltenen Kristalle etwa 6 Minuten, in keinem Falle länger als 10 Minuten in Luft. Spätestens 30 Minuten nach Beginn des Abspaltens waren Drucke kleiner als $10^{-6}$ mm Hg erreicht.

Zu der eben erwähnten Justierung wird ein Schlitten benutzt, in den statt der Kristalle kleine Spiegelchen eingesetzt sind. Der Schlitten steht dann senkrecht zur Achse des einfallenden Lichtes, wenn das Auge des Beobachters in beiden Spiegeln sichtbar wird, wobei eine zwischen Auge des Beobachters und Spiegel gedachte Gerade durch die Mitte des Quarzfensters gehen muß. Dies kann immer durch Schwenkung der Gabel und Drehung des Schliffes erreicht werden, da die Drehachsen beider Bewegungen aufeinander senkrecht stehen. Nun wird die Schraube an der Gabel vorsichtig angezogen und die Stellung des Schliffes relativ zur Schliffkappe durch eine außen angebrachte Marke festgelegt. Diese Einstellung braucht nicht beim jeweiligen Einsetzen von Kristallen erneut vorgenommen zu werden, da die Lage des Schlittens durch die festgeklemmte Gabel und die Marke auf dem Schliff eindeutig bestimmt ist. Ein Drehen des Schliffes unter Vakuum ist dann nicht mehr notwendig.

*Ergebnisse und Diskussion.* Die folgenden Kurven sind als Beispiele aus einer größeren Zahl von Messungen ausgewählt, die an zehn verschiedenen Füllungen an $P_1$- und $P_3$-Kristallen vorgenommen wurden (Fig. 5). Über ihre Auswertung gibt die Tabelle Auskunft:

| Ausgangsmaterial | Füllung Nr. | Verspiegelung | Ebene und Lage | Kontaktpotentialdifferenz |
|---|---|---|---|---|
| $P_3$ | 5 | I | (1 1 1) in $N_1$<br>(1 1 $\bar{1}$) in $N_2$ | 0,3 Volt |
| $P_1$ | 9 | II | (1 1 1) in $N_2$<br>(1 1 $\bar{1}$) in $N_1$ | 0,4 Volt |
| $P_1$ | 10 | II | (1 1 1) in $N_2$<br>(1 1 $\bar{1}$) in $N_1$ | 0,4 Volt |

Der Mittelwert aus allen Messungen gibt eine Kontaktpotentialdifferenz von 0,36 Volt zwischen der Haupt- und Nebenspaltebene.

Ein kleiner Teil der Füllungen fiel infolge schlecht gespaltener Oberflächen aus. Bei schlechter Spaltung war die (1 1 $\bar{1}$)-Ebene mit Rillen durchzogen, an deren Innenseite die (1 1 1)-Ebene hervortrat. Bei solchen Füllungen

wurde nur eine sehr geringe Kontaktpotentialdifferenz beobachtet, jedoch war das Kontaktpotential der Hauptspaltebene gegen das der Nebenspaltebene stets positiv.

Das wiederholte Lufteinlassen in die Apparatur änderte die Oberflächenbeschaffenheit der als Anode benutzten Silberschicht, so daß das Kontaktpotential zwischen Anode und Kathode im Laufe der Zeit um ungefähr 1 Volt abnahm Aus diesem Grunde wurde nach der fünften Füllung eine

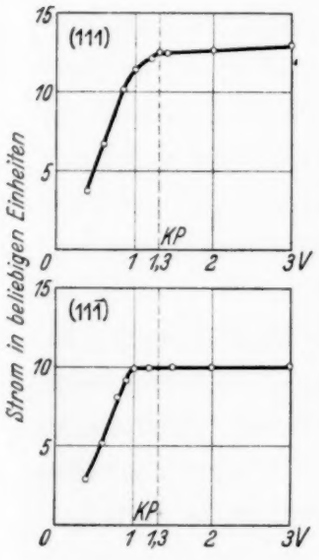



Fig. 5a. Füllung 5.

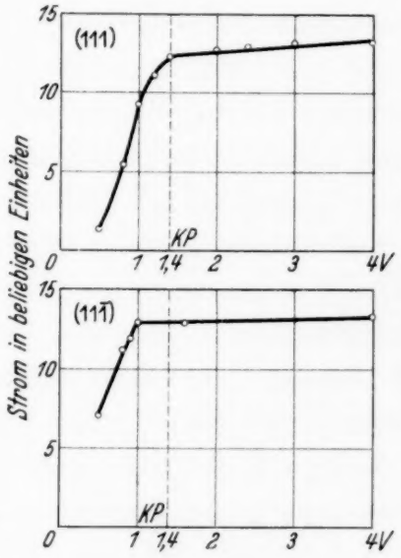



Fig. 5b. Füllung 9.

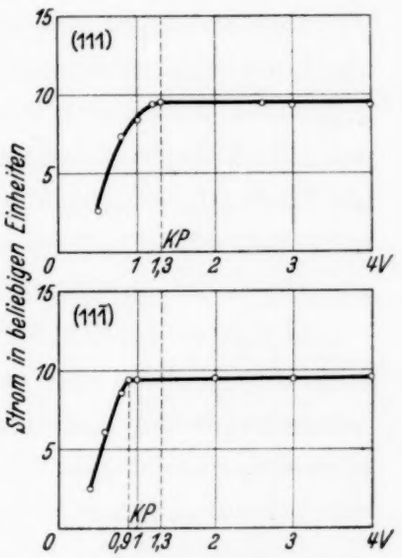



Fig. 5c. Füllung 10.

neue Verspiegelung angebracht; aus der Tabelle ergibt sich, daß, wie zu erwarten ist, die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Haupt- und Nebenspaltebene unabhängig von der Beschaffenheit der Anode ist. Sie ist auch unabhängig davon, in welchem der beiden Näpfchen die Haupt- oder Nebenspaltebene liegt. Die Kontaktpotentialdifferenz zwischen den einzelnen Flächen und dem als Kathodenträgermaterial benutzten Elektron verschwindet, sobald die Apparatur längere Zeit ohne flüssige Luft steht.

Die einzelnen Meßreihen wurden bei verschiedenen einfallenden Intensitäten der Quecksilberlampe aufgenommen. Es ist zu beachten, daß am Elektrometer nur soviel Skalenteile Aufladung gestoppt werden, als die Wanderungsgeschwindigkeit des Fadens noch konstant ist.

Die Intensität der Quecksilberlampe wurde durch Beobachtung des Lampenstromes kontrolliert. Es zeigte sich, daß aus der Konstanz des Stromes nicht auch auf die Konstanz der Intensität geschlossen werden konnte. Vor Beginn der eigentlichen Messung wurde die Lampe mehrere Stunden eingebrannt. Traten trotzdem Intensitätsschwankungen auf, so

wurden sie bei der Prüfung der Reproduzierbarkeit der einzelnen Kurvenpunkte erkannt; die Messung wurde dann sofort abgebrochen und wiederholt.

Die meisten Kurven haben im Sättigungsgebiet eine für die Bestimmung des Kontaktpotentials unwesentliche Neigung, die von einer Störung der Homogenität des Feldes herrühren dürfte; hervorgerufen einmal durch die unmittelbare Nachbarschaft von Flächen verschiedener Austrittsarbeit, zum anderen durch die unvermeidlichen Ansätze am Versuchsrohr[1]).

Das Auftreten von Rückströmen ließ sich nicht gänzlich vermeiden; aus Kontrollmessungen an jeder Füllung ging hervor, daß sie stets klein gegenüber dem Sättigungsstrom waren. Wurde der Kathodenschliff so gedreht, daß von der Kathode reflektiertes Licht auf die Silberschicht fiel, die Rückströme also groß wurden, so hatte die dann aufgenommene Kurve nur einen sehr schwachen, weit ausgezogenen Knick; auch bei 4 Volt war noch kein Sättigungsstrom vorhanden.

Die von Lukirsky[2]) angegebene Methode zur Bestimmung des Kontaktpotentials aus den Rückströmen liefert in der Lukirskyschen Versuchsanordnung einwandfreie Werte. Wird die Anode belichtet, so können die Elektronen die kleine Kathodenkugel dann nicht mehr erreichen, wenn die angelegte Gegenspannung gleich dem Kontaktpotential zwischen Anode und Kathode ist. Das heißt: Die Spannung bei der der Rückstrom den Wert Null erreicht, gibt das Kontaktpotential an. Ist jedoch das Kathodenmaterial in bezug auf seine Austrittsarbeit (an verschiedenen Stellen der Kathode) keine einheitliche Substanz, so ist es klar, daß diese Bestimmung nicht mehr eindeutig ist; wahrscheinlich wird sich irgendein Mittelwert aus den einzelnen Kontaktpotentialen der Kathodenteile gegenüber der Anode ergeben. Es dürfte nicht zu hoch gegriffen sein, wenn man die Ungenauigkeit zu etwa 0,1 Volt ansetzt. Aus diesen Gründen wurde auf eine Aufnahme der Rückströme verzichtet, und das Kontaktpotential allein aus dem Knick der Kurve bestimmt.

Die eben erwähnten Bedenken sind bei der Beurteilung der an anderen Einkristallen nach der Lukirskyschen Methode vorgenommenen Messungen zu berücksichtigen. Die Bestimmung der Austrittsarbeit aus der langwelligen Grenze setzt die genaue Kenntnis des Kontaktpotentials voraus. Das kann aber bei einer in bezug auf ihre Austrittsarbeit nicht einheitlichen Kathode, wie sie ein Einkristall immer darstellt (ganz abgesehen von den notwendigen Halterungen aus einem anderen Material) nach der Lukirskyschen Methode,

[1]) O. Klemperer, ZS. f. Phys. **16**, 280, 1923; E. Brüche, ebenda **98**, 77, 1935. — [2]) P. Lukirsky, a. a. O.

die alle Verfasser anwenden, nicht sicher angegeben werden. Den Werten für die Austrittsarbeit kommt somit nur eine scheinbare Genauigkeit zu, denn sie enthalten ja die Unsicherheit in der Bestimmung des Kontaktpotentials.

Es erübrigt sich, darauf hinzuweisen, daß aus der Neigung der Kurve keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen gezogen werden können, da die Störung des zentralen Feldes durch das Kathodenplättchen zu groß ist. Eine genauere Betrachtung des Kurvenverlaufs läßt aber vermuten, daß auch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei den einzelnen Flächen verschieden ist. Das bedarf jedoch einer besonderen Untersuchung.

Bei Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Methode muß man eine gewisse Ungenauigkeit in Kauf nehmen, die darin liegt, daß der Abfall der Strom-Spannungskurve nicht in einem bestimmten Punkt beginnt. Das läßt die Festlegung des Kontaktpotentials willkürlich erscheinen. Die dadurch bedingte Unsicherheit ist aber, wie die Messungen zeigen, nur unwesentlich. (Genauigkeit etwa $\pm$ 0,07 Volt.) Bekanntlich sind die Angaben für die Austrittsarbeit so sehr voneinander verschieden, daß diese Genauigkeit ausreichend sein dürfte. Dazu kommt, daß die beschriebene Methode eine bedeutende Vereinfachung gegenüber allen früheren darstellt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Stierstadt für die liebenswürdige Überlassung der Apparatur zur Kristallzüchtung und seine zahlreichen wertvollen Ratschläge bei der Herstellung der Einkristalle, die Herr cand. phil. Edgar Mohr übernahm, zu danken. Auch Herrn Mohr möchten wir für die aufgewendete Mühe unseren Dank aussprechen.

*Berlin*, I. Physikalisches Institut der Universität.

# Die optischen *L*-Spektren des Chlors, Cl VIII, Cl IX, Cl X und Cl XI.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1936.)

Das extrem kurzwellige Vakuumfunkenspektrum des Chlors ist aufgenommen und klassifiziert worden. Es besteht aus einer Gruppe von etwa 70 Linien zwischen 59 und 39 Å, von denen die stärksten Cl VIII und Cl IX angehören. Termsysteme sind für Cl VIII, Cl IX und Cl X berechnet worden.

Für Elemente mit genügend großer Kernladung bilden die mit Li I, Be I usw. bis Ne I isoelektronischen Spektren, welche zusammenfassend optische *L*-Spektren genannt werden könnten, eine zusammengedrängte und verhältnismäßig kurzwellige Liniengruppe. Schon bei Si liegt sie zum größten Teil unter 100 Å. Diese *L*-Gruppe, die von Söderqvist[1]) für die Elemente Na bis Si untersucht wurde, ist jetzt mit dem kürzlich beschriebenen 5 m-Konkavgitterspektrographen[2]) auch für die darauffolgenden Elemente aufgenommen worden. Wegen großer Lichtstärke für das sehr kurzwellige Gebiet (streifender Winkel 4°) und beträchtlicher Dispersion (0,3 bis 0,5 Å/mm) hat sich der neue Spektrograph für die Erforschung eben dieses *L*-Spektrums als ganz besonders geeignet erwiesen und es wurden sehr linienreiche Spektren von Phosphor und Schwefel erhalten. — Für Chlor wurden etwa 70 Linien zwischen 59 und 39 Å beobachtet (Fig. 1). Es ist aber damit vorläufig eine Grenze erreicht, hauptsächlich weil das Reflexionsvermögen des Gitters zufolge des benutzten Winkels schnell abnimmt, wenn man unterhalb etwa 40 Å kommt. Bei Kalium konnten nämlich nur vier und bei Calcium nur zwei Linien von der ganzen *L*-Gruppe beobachtet werden (Fig. 2). Das Chlorspektrum ist also das letzte Spektrum in dieser Reihe, das einigermaßen ausführlich ausgemessen werden kann.

Das Spektrum in Fig. 1 wurde mit einem Vakuumfunken von 0,4 $\mu$F bei einstündiger Exposition erhalten. Die untere, positive Elektrode bestand aus einem ausgebohrten und mit LiCl gefüllten Graphitstab; als negative Elektrode wurde ein Stück Beryllium benutzt. Die Linien von C und Be konnten dann als Normale bei der Wellenlängenbestimmung dienen. Es

[1]) J. Söderqvist, Dissertation Uppsala 1934. — [2]) B. Edlén, ZS. f. Phys. 100, 621, 1936.

Tabelle 1. Die optischen $L$-Spektren von Chlor.

| $I$ | $\lambda$ | $\nu$ [1]) | Kombination |
|---|---|---|---|
| 9 | 59,191 | 1689,45 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3s\,{}^3P_1$ |
| 10 | 58,673 | 1704,36 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3s\,{}^1P_1$ |
| 1 | 53,696 | 1862,34 | IX $2p'\,{}^2S_1 - 3s'\,{}^2P_2$ |
| 0 | 53,448 | 1870,98 | IX ${}^2S_1 - {}^2P_1$ |
| 00 | 53,108 | 1882,96 | IX $2p\,{}^2P_1 - 3s\,{}^4P_2$ |
| 00 | 52,959 | 1888,25 | IX ${}^2P_1 - {}^4P_1$ |
| 0 | 52,939 | 1888,97 | IX ${}^2P_2 - {}^4P_3$ |
| 3 | 52,726 | 1896,60 | IX ${}^2P_2 - {}^4P_2$ |
| 2 | 52,677 | 1898,36 | IX $2p\,{}^2P_1 - 3s\,{}^2P_2$ |
| 3 | 52,426 | 1907,45 | IX ${}^2P_1 - {}^2P_1$ |
| 4 | 52,303 | 1911,94 | IX ${}^2P_2 - {}^2P_2$ |
| 2 | 52,055 | 1921,05 | IX ${}^2P_2 - {}^2P_1$ |
| 3 | 51,378 | 1946,36 | IX $2p\,{}^2P_1 - \overline{3s}\,{}^2D_2$ |
| 4 | 51,026 | 1959,79 | IX ${}^2P_2 - {}^2D_3$ |
| 2 | 50,700 | 1972,39 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3d\,{}^3P_1$ |
| 5 | 50,074 | 1997,04 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3d\,{}^1P_1$ |
| 1 | 49,568 | 2017,43 | IX $2p\,{}^2P_1 - \overline{3s}\,{}^2S_1$ |
| 7 | 49,487 | 2020,73 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3d\,{}^3D_1$ |
| 1 | 49,234 | 2031,12 | IX $2p\,{}^2P_2 - \overline{3s}\,{}^2S_1$ |
| 0 | 47,990 | 2083,77 | |
| 0+ | 47,085 | 2123,82 | X $2p\,{}^3P_1 - 3s\,{}^3S_1$ |
| 0 | 46,908 | 2131,83 | X $2p\,{}^1S_0 - \overline{3s}\,{}^1P_1$ |
| 1 | 46,845 | 2134,70 | X $2p\,{}^3P_2 - 3s\,{}^3S_1$ |
| 2 | 46,476 | 2151,65 | X $2p\,{}^1D_2 - \overline{3s}\,{}^1D_2$ |
| 0 | 46,242 | 2162,54 | IX $2p'\,{}^2S_1 - 3d'\,{}^2P_1$ |
| 1 | 46,098 | 2169,29 | IX ${}^2S_1 - {}^2P_2$ |
| 0 | 45,745 | 2186,03 | IX $2p\,{}^2P_1 - 3d\,X_5$ |
| 1 | 45,657 | 2190,25 | IX $2p\,{}^2P_1 - 3d\,X_4$ |
| 0+ | 45,626 | 2191,73 | X $2p\,{}^3P_1 - \overline{3s}\,{}^3D$ |
| 2 | 45,539 | 2195,92 | IX $2p\,{}^2P_1 - 3d\,X_2$ |
| 2 | 45,519 | 2196,89 | IX $2p\,{}^2P_2 - 3d\,X_6$ |
| 0 | 45,465 | 2199,49 | IX $2p\,{}^2P_2 - 3d\,X_5$ |
| 0 | 45,431 | 2201,14 | X $2p\,{}^1D_2 - \overline{3s}\,{}^1P_1$ |
| 3 | 45,396 | 2202,8 | X $2p\,{}^3P_2 - \overline{3s}\,{}^3D$<br>IX $2p\,{}^2P_1 - 3d\,X_1$ |
| 3 | 45,378 | 2203,7 | IX $2p\,{}^2P_2 - 3d\,X_4$ |
| 1 | 45,332 | 2205,95 | IX $2p\,{}^2P_2 - 3d\,X_3$ |
| 2 | 45,261 | 2209,41 | IX $2p\,{}^2P_2 - 3d\,X_2$ |
| 4 | 45,112 | 2216,71 | IX $2p\,{}^2P_2 - 3d\,X_1$ |

[1]) Als Einheit für die Wellenzahlen ist hier sowie in den Termtabellen $10^3\,\mathrm{cm}^{-1}$ gewählt.

| $J$ | $\lambda$ | $\nu$ | Kombination |
|---|---|---|---|
| 2 | 44,603 | 2242,00 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 4s\,{}^3P_1$ |
| 1 | 44,530 | 2245,68 | IX $2p\,{}^2P_1 - \overline{3d}\,X_5$ |
| 2b | 44,361 | 2254,2 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 4s\,{}^1P_1$<br>IX $2p\,{}^2P_1 - \overline{3d}\,X_2$ |
| 3b | 44,267 | 2259,0 | IX $2p\,{}^2P_2 - \overline{3d}\,X_5$<br>IX $2p\,{}^2P_1 - \overline{3d}\,X_1$ |
| 2 | 44,183 | 2263,31 | IX $2p\,{}^2P_2 - \overline{3d}\,X_4$ |
| 4b | 44,088 | 2268,2 | IX $2p\,{}^2P_2 - \overline{3d}\,X_{2,3}$ |
| 2 | 44,003 | 2272,57 | IX $2p\,{}^2P_2 - \overline{3d}\,X_1$ |
| $1^+$ | 43,168 | 2316,53 | IX $2p\,{}^2P_1 - \overline{3d}\,{}^2D_2$ |
| 1 | 42,940 | 2328,83 | IX $2p\,{}^2P_2 - \overline{3d}\,{}^2D_3$ |
| 1 | 42,430 | 2356,82 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 4d\,{}^1P_1$ |
| 2 | 42,220 | 2368,55 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 4d\,{}^3D_1$ |
| 0 | 42,166 | 2371,58 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3p'\,{}^3P_1$? |
| 00 | 41,636 | 2401,77 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 3p'\,{}^1P_1$? |
| 0 | 41,589 | 2404,48 | X $2p\,{}^3P_1 - 3d\,{}^3D$ |
| 1 | 41,390 | 2416,04 | X $2p\,{}^3P_2 - 3d\,{}^3D$ |
| 0 | 40,994 | 2439,38 | X $2p\,{}^1D_2 - \overline{3d}\,{}^1D_2$ |
| 0 | 40,787 | 2451,76 | XI $2p\,{}^2D - \overline{3s}\,{}^2D$ |
| 1 | 40,660 | 2459,42 | X $2p\,{}^1D_2 - \overline{3d}\,{}^1F_3$ |
| 0 | 40,392 | 2475,74 | XI $2p\,{}^4S_2 - 3s\,{}^4P_3$ |
| 00 | 40,136 | 2491,53 | X $2p\,{}^3P_1 - \overline{3d}\,{}^3P$ |
| 2 | 40,085 | 2494,70 | X $2p\,{}^3P_2 - \overline{3d}\,{}^3D$ |
| 1 | 39,956 | 2502,75 | X $2p\,{}^3P_2 - \overline{3d}\,{}^3P$ |
| 0 | 39,655 | 2521,75 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 5d\,{}^1P_1$ |
| 00 | 39,634 | 2523,09 | |
| 00 | 39,559 | 2527,87 | |
| 00 | 39,528 | 2529,85 | |
| 1 | 39,462 | 2534,08 | VIII $2p\,{}^1S_0 - 5d\,{}^3D_1$ |
| 0 | 39,253 | 2547,58 | X $2p\,{}^3P_2 - \overline{3d}\,{}^3D$ |

wurde auch ein Spektrum mit einer Füllung von zusammengeschmolzenem KCl und $B_2O_3$ aufgenommen und ausgemessen, wobei auch die BV-Linie bei 48 Å als Bezugslinie benutzt werden konnte (Fig. 2).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Vermessung und der Analyse des Chlorspektrums zusammengestellt. Wie ersichtlich, ist das ganze Spektrum mit Ausnahme einiger sehr schwacher Linien klassifiziert worden. Die Klassifizierung stützt sich auf die Arbeiten von Söderqvist[1]) über Na, Mg und Al sowie auf neue von Robinson im hiesigen Institut gewonnene, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse für P. Mit Benutzung der

[1]) J. Söderqvist, l. c.

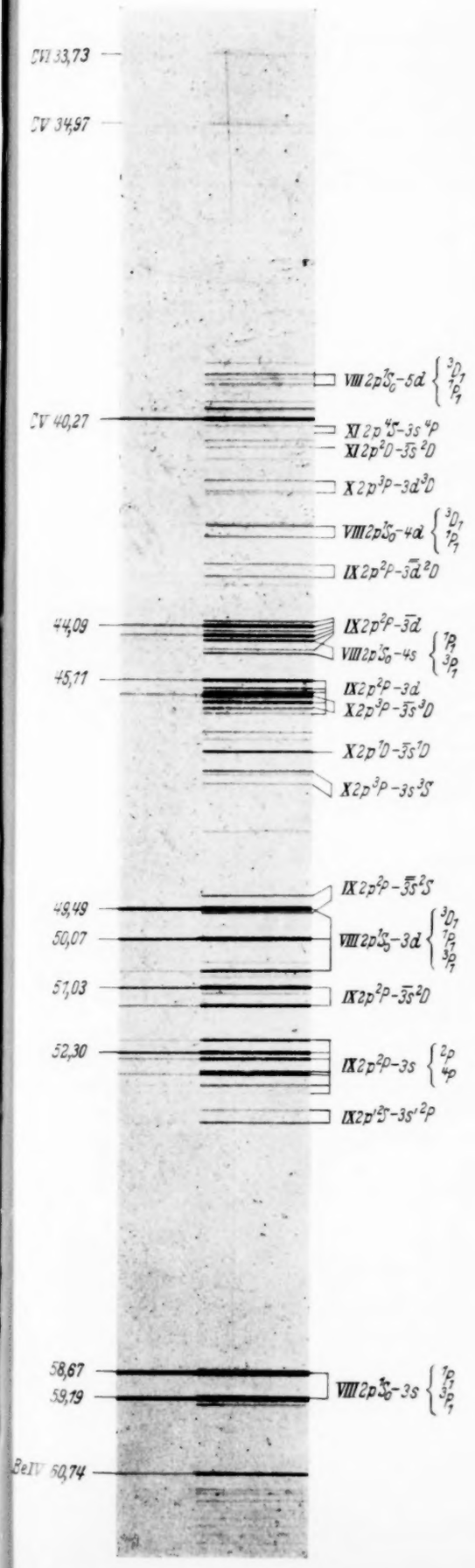



Fig. 1. Die optischen $L$-Spektren von Chlor.

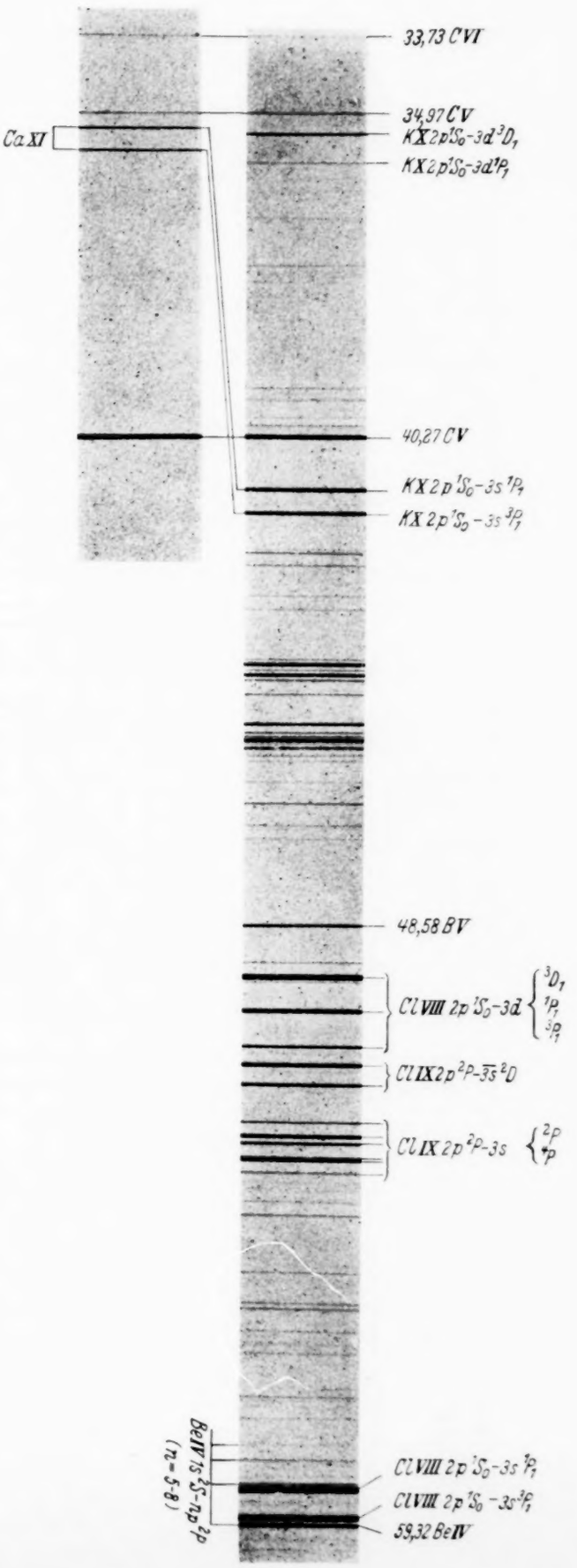



Fig. 2. Die optischen $L$-Spektren von Chlor, Kalium und Calcium.

Tabelle 2.

| | $2p\,^4S_2 - 3s\,^4P_3$ | | $2p\,^2D_3 - \overline{3s}\,^2D_3$ | | $2p\,^2D_3 - 2p^2P_2$ | | $2p\,^4S_2 - 2p\,^2D_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu - A$, | Diff. | $\nu - A$, | Diff. | $\nu$, | Diff. | $\nu$, | Diff. |
| N I . . . . . | 68,2 | *56,3* | 65,2 | *54,0* | 9,62 | *4,04* | 19,22 | *7,59* |
| O II . . . . . | 124,5 | *55,5* | 119,2 | *53,5* | 13,66 | *3,81* | 26,81 | *7,27* |
| F III. . . . . | 180,0 | | 172,7 | | 17,47 | *3,74* | 34,08 | |
| Ne IV . . . . | | *55,9* | | *54,0* | 21,21 | *3,71* | | |
| Na V. . . . . | 291,8 | *56,0* | 280,7 | *54,2* | 24,92 | *3,76* | | |
| Mg VI . . . . | 347,8 | *56,4* | 334,9 | *54,3* | 28,68 | *3,83* | | |
| Al VII . . . . | 404,2 | | 389,2 | | 32,51 | | | *7,5* |
| Si VIII. . . . | | *57,0* | | *54,8* | | | | |
| P IX. . . . . | 518,2 | | 498,8 | | | *4,2* | | |
| S X . . . . . | | *56,6* | | *54,4* | | | | |
| Cl XI. . . . . | 631,5 | | 607,6 | | [49] | | [94] | |

Tabelle 3.

| | $2p\,^3P_2 - 3s\,^3S_1$ | | $2p\,^1D_2 - \overline{3s}\,^1D_2$ | | $2p\,^3P_1 - 2p'\,^3P_2$ | | $2p\,^3P_2 - 2p\,^1D_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu - A$, | Diff. | $\nu - A$, | Diff. | $\nu$, | Diff. | $\nu$, | Diff. |
| O I . . . . . | 61,6 | *60,3* | 71,6 | *61,6* | 123,14 | *41,32* | 15,87 | *5,01* |
| F II . . . . . | 121,9 | *60,3* | 133,2 | *61,7* | 164,46 | *39,19* | 20,88 | *4,96* |
| Ne III . . . . | 182,2 | *60,6* | 194,9 | *61,9* | 203,65 | *38,93* | 25,84 | |
| Na IV . . . . | 242,8 | *60,7* | 256,8 | *61,8* | 242,58 | *38,85* | | |
| Mg V . . . . | 303,5 | *61,1* | 318,6 | *62,0* | 281,43 | *38,84* | | |
| Al VI . . . . | 364,6 | | 380,6 | | 320,27 | *38,87* | | *5,0* |
| Si VII . . . . | | *61,1* | | *61,8* | 359,14 | *38,91* | | |
| P VIII . . . . | 486,9 | | 504,2 | | 398,05 | | | |
| S IX. . . . . | | *61,8* | | *61,7* | | *39,0* | | |
| Cl X . . . . . | 610,6 | | 627,6 | | [476,0] | | [61] | |

Tabelle 4.

| | $2p\,^2P_2 - \overline{3s}\,^2S_1$ | | $2p\,^2P_2 - \overline{3d}\,^2D_3$ | | $2p\,^2P_1 - 2p'\,^2S_1$ | | $2p\,^2P_2 - 2p\,^2P_1$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\nu - A$, | Diff. | $\nu - A$, | Diff. | $\nu$, | Diff. | $\sqrt[4]{\nu}$, | Diff. |
| F I . . . . . | — | | — | | — | | 4,483 | *0,805* |
| Ne II . . . . | 215,7 | *82,2* | — | | 216,27 | *46,81* | 5,288 | *0,789* |
| Na III . . . . | 297,8 | *82,5* | 392,3 | *116,8* | 263,08 | *46,22* | 6,077 | *0,792* |
| Mg IV . . . . | 380,3 | *82,6* | 509,1 | *117,2* | 309,30 | *46,07* | 6,869 | *0,789* |
| Al V . . . . . | 462,9 | | 626,3 | | 355,37 | *46,04* | 7,658 | *0,791* |
| Si VI . . . . . | | *83,1* | | *116,6* | 401,41 | *46,05* | 8,449 | *0,784* |
| P VII . . . . | 629,1 | | 859,6 | | 447,46 | | 9,233 | |
| S VIII . . . . | | *83,7* | | *117,3* | | | | *0,783* |
| Cl IX . . . . | 796,6 | | 1094,3 | | [539,8] | | 10,799 | |

Tabelle 5. Das Termsystem von Cl VIII..

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $2\,s^2\,2\,p^6\,{}^1S_0$ | *2810,00 | | | |
| Grenze: $2\,s^2\,2\,p^5\,{}^2P_2$ (= 0); $^2P_1$ (— 13,6). | | | | | | | |
| | $\nu$ | | $n^*$ | | $\nu$ | | $n^*$ |
| $3\,s\,{}^3P_1$ | 1120,55 | *14,91* | 2,5035 | $3\,d\,{}^3P_1$ | 837,61 | *24,65* | 2,8956 |
| $^1P_1$ | 1105,64 | | ($^2P_1$) 2,5050 | $^1P_1$ | 812,96 | | 2,9392 |
| $4\,s\,{}^3P_1$ | 568,00 | *12,2* | 3,5163 | $^3D_1$ | 789,27 | *23,69* | ($^2P_1$) 2,9576 |
| $^1P_1$ | 555,8 | | ($^2P_1$) 3,5120 | $4\,d\,{}^1P_1$ | 453,18 | *11,73* | 3,9366 |
| Grenze: $2\,s\,2\,p^6\,{}^2S_1$ (— 553,4). | | | | $^3D_1$ | 441,45 | | ($^2P_1$) 3,9285 |
| $3\,p'\,{}^3P_1$ | 438,42? | *30,19* | 2,661 | $5\,d\,{}^1P_1$ | 288,25 | *12,33* | 4,9360 |
| $^1P_1$ | 408,23? | | 2,702 | $^3D_1$ | 275,92 | | ($^2P_1$) 4,9251 |

* Ionisierungsspannung 346,6 Volt. Unsicherheit der Grenzbestimmung etwa $0{,}5 \cdot 10^3\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Tabelle 6. Das Termsystem von Cl IX.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $2\,s^2\,2\,p^5\,{}^2P_1$ | 3219,40 | *— 13,60* | | $2\,s\,2\,p^6\,{}^2S_1$ | **2679,6 | | |
| $^2P_2$ | *3233,00 | | | | | | |
| Grenze: $2\,s^2\,2\,p^4\,{}^3P_2$ (= 0); $^3P_1$ (— 10,9). | | | | | | | |
| | $\nu$ | | $n^*$ | | $\nu$ | | $n^*$ |
| $3\,s\,{}^2P_1$ | 1311,95 | *— 9,10* | | $3\,d\,X_1$ | 1016,29 | | |
| $^2P_2$ | 1321,05 | | 2,594 | $X_2$ | 1023,53 | | |
| $^4P_1$ | 1331,15 | | | $X_3$ | 1027,05 | | |
| $^4P_2$ | 1336,40 | *— 5,25* | | $X_4$ | 1029,15 | | |
| $^4P_3$ | 1344,03 | *— 7,63* | 2,572 | $X_5$ | 1033,46 | | |
| | | | | $X_6$ | 1036,11 | | |
| Grenze: $2\,s^2\,2\,p^4\,{}^1D_2$ (— 61). | | | | | | | |
| $\overline{3\,s}\,{}^2D_2$ | 1273,04 | *— 0,17* | | $\overline{3\,d}\,X_1$ | 960,43 | | 2,951 |
| $^2D_3$ | 1273,21 | | 2,582 | $X_{2,3}$ | 965 | | |
| | | | | $X_4$ | 969,69 | | |
| | | | | $X_5$ | 973,72 | | |
| Grenze: $2\,s^2\,2\,p^4\,{}^1S_0$ (— 130). | | | | | | | |
| $\overline{\overline{3\,s}}\,{}^2S_1$ | 1201.92 | | 2,584 | $\overline{\overline{3\,d}}\,{}^2D_2$ | 902,87 | *— 1,30* | |
| | | | | $^2D_3$ | 904,17 | | 2,932 |
| Grenze: $2\,s\,2\,p^5\,{}^3P_2$ (— 487). | | | | | | | |
| $3\,s'\,{}^2P_1$ | **808,62 | *— 8,64* | | $3\,d'\,{}^2P_1$ | **517,06 | *6,75* | |
| $^2P_2$ | 817,26 | | 2,611 | $^2P_2$ | 510,31 | | 2,986 |

* Ionisierungsspannung $398{,}8 \pm 0{,}5$ Volt. — ** Die Terme $2\,p'\,{}^2S$, $3\,s'\,{}^2P$ und $3\,d'\,{}^2P$ sind nur durch den extrapolierten Wert von $2\,p\,{}^2P_1 - 2\,p'\,{}^2S$ (Tabelle 4) mit den übrigen Termen verknüpft.

Tabelle 7. Das Termsystem von Cl X[1]).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $2s^2\,2p^4\ {}^1S_0$ | 3542,69 | | $2s\,2p^5\ {}^3P_2$ | [3186] |
| $^1D_2$ | 3612,00 | | | |
| $^3P_1$ | 3662,12 | | | |
| $^3P_2$ | *3673,00 | *10,88* | | |

Grenze: $2s^2\,2p^3\ {}^4S_2$ (= 0).

| | $\nu$ | $n^*$ | | $\nu$ | | $n^*$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $3s\ {}^3S_1$ | 1538,30 | 2,671 | $3d\ {}^3D_2$ | 1257,64 | *0,68* | |
| | | | $^3D_3$ | 1256,96 | | 2,955 |

Grenze: $2s^2\,2p^3\ {}^2D_3$ (— 94).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{3s}\ {}^1D_2$ | 1460,35 | 2,657 | $\overline{3d}\ {}^1D_2$ | 1172,62 | 2,943 |
| $^3D$ | 1470,39 | 2,649 | $^1F_3$ | 1152,58 | 2,966 |
| | | | $^3P$ | 1170,25 | 2,946 |
| | | | $^3D$ | 1178,30 | 2,937 |

Grenze: $2s^2\,2p^3\ {}^2P_2$ (— 143).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{\overline{3s}}\ {}^1P_1$ | 1410,86 | 2,657 | $\overline{\overline{3d}}\ {}^3D$ | 1125,42 | 2,941 |

* Ionisierungsspannung 453,1 ± 0,5 Volt. — [1]) Es ist zu beachten, daß die Singulett- und Triplettsysteme nur durch den extrapolierten Wert von $2p\ {}^3P_2 - 2p\ {}^1D_2$ (Tabelle 3) miteinander verbunden sind.

linearen Beziehung zwischen $\nu - A$ und $z$, wobei $A = Rz^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ und $z$ der Ionisierungsgrad ist, ergeben sich die Identifizierungen i. allg. ganz unzweideutig (siehe Tabelle 2 bis 4). Für die Kombinationen VIII $2p\ {}^1S_0 - 3p'\ {}^1P, {}^3P$ und IX $2p'\ {}^2S - 3s'\ {}^2P,\ 3d'\ {}^2P$ versagt allerdings diese isoelektronische Vergleichsmethode, da die entsprechenden Linien in Söderqvists Spektren nicht gefunden sind. Die Identifizierungen müssen daher vorläufig mit einem gewissen Vorbehalt gegeben werden. Auch der Klassifizierung der beiden Liniengruppen IX $2p\ {}^2P - 3d$ und $-\overline{3d}$, die schon an sich ziemlich kompliziert sind und durch Überlagerung anderer Kombinationen noch verwickelter werden, haftet eine gewisse Unsicherheit an, da die Dispersion für ihre vollständige Auflösung in Einzellinien nicht ganz hinreichend ist. Es wurde vorläufig davon Abstand genommen, den $3d$- und $\overline{3d}$-Termen die Russell-Saundersschen Bezeichnungen zuzuteilen, welche Bezeichnungen übrigens in diesem Falle kaum mehr einen Sinn haben.

Aus Tabelle 1 und Fig. 1 ergibt sich, daß sämtliche intensive Linien den Spektren Cl VIII und Cl IX, d. h. den Ne I- und F I-ähnlichen Spektren

angehören. Die rasche Intensitätsabnahme von dem Ne I-ähnlichen Cl VIII bis zum N I-ähnlichen Cl XI ist wohl zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Spektren in dieser Reihe immer komplizierter werden, wodurch die Intensität für die höheren Ionisierungsstadien auf eine viel größere Anzahl von Linien verteilt wird und somit die einzelnen Linien schwächer werden.

Termsysteme sind für die Spektren Cl VIII, Cl IX und Cl X berechnet und in den Tabellen 5 bis 7 zusammengestellt worden. Da keine Übergänge zwischen den zweiquantigen Termen gemessen werden konnten, sind die entsprechenden, für die Termberechnung erwünschten Differenzen in einigen Fällen nach dem Gesetze der irregulären Dublette extrapoliert worden (siehe Tabelle 2 bis 4). — Für Cl VIII konnten die Absolutwerte mit Hilfe der *nd*-Serien sicher festgelegt werden. Für Cl IX und Cl X, wo keine Rydberg-Serien vorliegen, wurde der absolute Wert des Grundterms aus den vorangehenden isoelektronischen Spektren extrapoliert und die Termsysteme darauf bezogen.

*Uppsala*, Physikalisches Institut der Universität, im April 1936.

# Über die erweiterte Thomas-Fermi-Methode bei Atomkernen.

Von **F. S. Wang** in Leipzig.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1936.)

Die erweiterte Thomas-Fermi-Methode von v. Weizsäcker wird verallgemeinert auf den Fall verschiedener Neutronen- und Protonenzahl. Die Massendefekte der mittleren und schweren Atomkerne werden dann nach dieser Verallgemeinerung aus dem Kraftgesetz $J(r) = a \cdot e^{-b^2 r^2}$ berechnet. Infolge des Eingehens des Verhältnisses $N/Z$ in die Energieformel ist eine theoretische Darstellung der Astonschen Kurve der Packungsanteile und der Lage der stabilen Isotope aller Kerne (Gamow-Rinne) möglich.

*§ 1. Einleitung.* In seiner Arbeit hat v. Weizsäcker[1]) die von Majorana benutzte Näherung der Thomas-Fermi-Methode[2]) zur Darstellung der Kernenergie durch die „Oberflächenspannung" erweitert. Nach dieser Erweiterung mußte man die Ergebnisse von Wick[3]) über das Kraftgesetz $J(r) = a \cdot e^{-br}$ revidieren; die darin vorkommenden beiden Konstanten $a$ und $b$ wurden in der genannten Arbeit so bestimmt, daß die Massendefekte von Sauerstoff und Quecksilber richtig dargestellt werden sollten. Bei der numerischen Auswertung hatte sich v. Weizsäcker aber auf den Fall beschränkt: Die Anzahl der Protonen ($Z$) im Kerne sei gleich der Anzahl der Neutronen ($N$), und der Kernradius sei groß gegen die Dicke der Oberfläche (unendlich großer Kern). Wegen der weiter vorausgesetzten Vernachlässigung der Coulomb-Kraft zwischen den Protonen, die erst nachträglich gemittelt zum Energieausdruck hinzugefügt wurde, bestand volle Symmetrie zwischen den beiden Teilchensorten, und dadurch wurde eine Vereinfachung des Ausdruckes der Energiedichte erzielt. Da dort speziell $N = Z$ angenommen war, konnte man die Massendefekte der Atomkerne verschiedener Neutronen- und Protonenzahl aus der Theorie nicht berechnen; somit war es auch nicht möglich gewesen, die bekannte Astonsche Kurve der Packungsanteile theoretisch darzustellen. (v. Weizsäcker versuchte diese Kurve halbempirisch wiederzugeben, wobei er mehrere Konstante aus den empirischen Daten zu bestimmen offen ließ.) Um diese Lücke auszufüllen, stellen wir uns die Aufgabe, diese erweiterte Theorie auf den Fall $N \neq Z$ auszudehnen.

---

[1]) C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **96**, 431, 1935. — [2]) E. Majorana, ebenda **82**, 137, 1933. — [3]) G. C. Wick, Nuovo Cimento **11**, Nr. 4, 1934.

Abgesehen von dieser Verallgemeinerung wollen wir auch hier mit v. Weizsäcker annehmen, daß der Kernradius groß gegen die Dicke der Kernoberfläche sei, so daß das ganze Problem als eindimensional betrachtet werden kann, und daß die Coulombsche Abstoßung der Protonen bei der Berechnung des Dichteverlaufs nicht berücksichtigt werde, damit die volle Symmetrie zwischen beiden Teilchensorten (bis auf einen Faktor $N/Z$) weiterhin bestehen bleibt.

Im Anschluß an Heisenberg[1]) wollen wir die Rechnung statt mit dem Majoranaschen Kraftgesetz $J(r) = a \cdot e^{-br}$ mit dem $J(r) = a \cdot e^{-b^2 r^2}$ durchführen, dieses stellt, wie Heisenberg schon bemerkte, kaum eine schlechtere Annäherung an das wirkliche noch unbekannte Kraftgesetz dar, hat aber gegenüber jenem mathematische Vorteile.

*§ 2. Verallgemeinerung der Theorie.* Da wir in der ersten Näherung die Coulombsche Abstoßung der Protonen vernachlässigen wollen, dürfen wir im Kerninnern eine homogene Verteilung der Protonen und Neutronen annehmen, so daß sich die Protonen- und Neutronendichte $\varrho_Z$ und $\varrho_N$ im Innern ergeben als

$$\varrho_Z = \frac{Z}{V}, \qquad \varrho_N = \frac{N}{V}. \qquad (V = \text{Kernvolumen}) \tag{1}$$

und daher

$$\varrho_N = \frac{N}{Z}\,\varrho_Z. \tag{2}$$

Über das Verhalten der Dichte in der Oberflächenschicht wissen wir zunächst noch nichts; wir machen die plausible Annahme, daß die Beziehung (2) auch dort erfüllt ist.

Durch Gleichung (2) geht das Verhältnis der Neutronen- zur Protonenzahl $N/Z$ in die Theorie ein, ganz im Sinne von Majorana (l. c.), daß bei gegebenem Mischungsverhältnis die Bindungsenergie pro Teilchen eine Funktion von $N/Z$ allein ist. Wenn wir jetzt noch die Wurzel aus der Dichte:

$$\psi_N = \sqrt{\varrho_N}, \qquad \psi_Z = \sqrt{\varrho_Z}$$

einführen, so geht (2) über in

$$\psi_N = \sqrt{\frac{N}{Z}}\,\psi_Z. \tag{3}$$

Man kann nun die Energiedichte im Kerne (vgl. v. Weizsäcker, l. c. § 2)

$$F = \frac{\zeta}{2}\left[(\operatorname{grad}\psi_Z)^2 + (\operatorname{grad}\psi_N)^2\right] + \frac{\eta}{2}\left(\psi_Z^{10/3} + \psi_N^{10/3}\right) - f\left(\psi_Z^2, \psi_N^2\right), \tag{4}$$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **96**, 473, 1935.

aus der sich dessen Gesamtenergie durch die Bedingung $E = \int F \, \mathrm{d}\,\mathfrak{r} = \text{Min.}$ bestimmen läßt, folgendermaßen schreiben:

$$F = \frac{\zeta}{2}\left[\left(\frac{N}{Z}+1\right)(\operatorname{grad}\psi_Z)^2\right] + \frac{\eta}{2}\left[\left(\frac{N}{Z}\right)^{5/3}+1\right]\psi_Z^{10/3} - f\left(\frac{N}{Z}\,\psi_Z^2,\ \psi_Z^2\right) \quad (5)$$

mit

$$\zeta = \frac{h^2}{4\pi^2 M}, \qquad \eta = \frac{8\pi h^2}{5M}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}.$$

Das erste Glied darin rührt von der Oberflächenspannung her, das zweite drückt die kinetische Energie aus, und der Ausdruck

$$f(\varrho_N, \varrho_Z) = \varphi_1(\psi_N, \psi_Z)$$

in (4) bedeutet die potentielle Energie als Funktion der Teilchendichten, rührt also von der Austauschkraft her. Die gesamte potentielle Energie ist also

$$E_{\text{pot}} = -\int \mathrm{d}\,\mathfrak{r}\, f(\varrho_N, \varrho_Z) \quad (6)$$

Im Falle einer Austauschkraft läßt sich die potentielle Energie in bekannter Weise darstellen durch

$$E_{\text{pot}} = -\int \mathrm{d}\,\mathfrak{r} \int \mathrm{d}\,\mathfrak{r}' \sum_{k=1}^{n_1} \chi_k^*(\mathfrak{r})\,\chi_k(\mathfrak{r}')\,J(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}') \sum_{k=1}^{n_2} \chi_k^*(\mathfrak{r}')\,\chi_k(\mathfrak{r}),$$

wo $\chi(\mathfrak{r})$ die Eigenfunktion des Protons bzw. des Neutrons an der Stelle $\mathfrak{r}$ ist. Dieser Ausdruck vereinfacht sich in der Thomas-Fermi-Methode zu[1])

$$E_{\text{pot}} = -\frac{4}{h^6}\int \mathrm{d}\,\mathfrak{r} \int \mathrm{d}\,\mathfrak{s} \int_0^{P_N} \mathrm{d}\,\mathfrak{p}_N \int_0^{P_Z} \mathrm{d}\mathfrak{p}_Z \cdot e^{+\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}_N - \mathfrak{p}_Z)\mathfrak{s}} \cdot J(|\mathfrak{s}|), \quad (|\mathfrak{s}| = |\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|), \quad (7)$$

dabei bedeuten $P_N$, $P_Z$ die maximalen Impulse der Neutronen bzw. Protonen. $\mathfrak{s}$ ist hier einstweilen der Abstand zwischen dem platzwechselnden Neutron und Proton. (Statt $\mathfrak{r}$ haben wir $\mathfrak{s}$ gebraucht, nur um die Verwechslung mit dem Integral über den Raum zu vermeiden, das wir wie üblich mit $\int \mathrm{d}\,\mathfrak{r}$ bezeichnen wollen.) Mit dem Krattgesetz $J(s) = a \cdot e^{-b^2 s^2}$ lautet der Ausdruck für $f(\varrho_N, \varrho_Z)$:

$$f(\varrho_N, \varrho_Z) = g(P_N, P_Z) = \frac{4a}{h^6}\int \mathrm{d}\,\mathfrak{s} \int_0^{P_N} \mathrm{d}\,\mathfrak{p}_N \int_0^{P_Z} \mathrm{d}\mathfrak{p}_Z \cdot e^{-b^2 s^2 + \frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}_N - \mathfrak{p}_Z)\mathfrak{s}}, \quad (8)$$

wobei zwischen Dichte und Maximalimpuls der Zusammenhang besteht:

$$\varrho = \frac{8\pi}{3h^3} P^3.$$

[1]) W. Heisenberg, Solvay-Bericht 1933 (Paris 1934), S. 307.

Die Ausführung dieses Integrals[1]) gibt uns, wenn wir die Abkürzungen

$$x = \frac{1}{b}\sqrt[3]{3\pi^2 \varrho_N} = \frac{1}{b}\sqrt[3]{3\pi^2 \psi_N^3}, \qquad y = \frac{1}{b}\sqrt[3]{3\pi^2 \varrho_Z} = \frac{1}{b}\sqrt[3]{3\pi^2 \psi_Z^3}$$

einführen, den folgenden Ausdruck:

$$f(\varrho_N, \varrho_Z) = \frac{2}{3}\frac{a b^{3/2}}{\pi^{5/2}}\left[\frac{\sqrt{\pi}}{2}(x^3+y^3)\,\Phi\left(\frac{x+y}{2}\right) + (x^2+y^2-xy-2)e^{-\left(\frac{x+y}{2}\right)^2}\right.$$
$$\left. - \frac{\sqrt{\pi}}{2}(x^3-y^3)\,\Phi\left(\frac{x-y}{2}\right) - (x^2+y^2+xy-2)\,e^{-\left(\frac{x-y}{2}\right)^2}\right], \quad (9)$$

wo $\Phi\left(\frac{x+y}{2}\right)$ und $\Phi\left(\frac{x-y}{2}\right)$ Gaußsche Fehlerintegrale sind. Wenn wir zu ihrer Vereinfachung noch annehmen, daß $\frac{x+y}{2} \gg 1$ und $\frac{x-y}{2} \ll 1$ ist — was auch zutrifft, wie man aus den Daten über $\psi_{Z_0}$ in § 3 nachprüfen kann —, so können die Gaußschen Fehlerintegrale asymptotisch dargestellt werden (siehe Jahnke-Emde, S. 98):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\sqrt{\pi}}{2}\Phi\left(\frac{x+y}{2}\right) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{e^{-\left(\frac{x+y}{2}\right)^2}}{x+y}, \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2}\Phi\left(\frac{x-y}{2}\right) &= \frac{x-y}{2}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Gleichung (9) wird dann vereinfacht zu

$$f(\varrho_N, \varrho_Z) = \frac{2}{3}\frac{a b^{3/2}}{\pi^{5/2}}\left[\frac{\sqrt{\pi}}{2}(x^3+y^3) - 2e^{-\left(\frac{x+y}{2}\right)^2}\right.$$
$$\left. - \frac{(x-y)(x^3-y^3)}{2} - (x^2+y^2+xy-2)\,e^{-\left(\frac{x-y}{2}\right)^2}\right]. \quad (11)$$

Führt man jetzt die Beziehung (2) und dann (3) ein, so bekommt dieser Ausdruck die Gestalt:

$$f(\varrho_N, \varrho_Z) = \varphi_1(\psi_N, \psi_Z) = \varphi(\psi_Z)$$
$$= \frac{2}{3}\frac{a b^{3/2}}{\pi^{5/2}}\left\{\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{N}{Z}+1\right)y^3 - 2e^{-\left[\frac{\left(\frac{N}{Z}\right)^{1/3}+1}{2}\right]^2 y^2} - \frac{\left[\left(\frac{N}{Z}\right)^{1/3}-1\right]\left[\frac{N}{Z}-1\right]}{2}y^4\right.$$
$$\left. - \left[\left(\frac{N}{Z}\right)^{2/3} + 1 + \left(\frac{N}{Z}\right)^{1/3}\right]y^2 \cdot e^{-\left[\frac{\left(\frac{N}{Z}\right)^{1/3}-1}{2}\right]^2 y^2} + 2\cdot e^{-\left[\frac{\left(\frac{N}{Z}\right)^{1/3}-1}{2}\right]^2 y^2}\right\}. \quad (12)$$

[1]) Die mühsame Integration dieses Integrals verdanke ich Herrn O. Augustin.

Nun wollen wir das eindimensionale Modell von v. Weizsäcker nachbilden. Wir betrachten hier nur die Protonen und setzen für ihre $\psi$-Funktion folgende Abhängigkeit von der $x$-Koordinate an:

$$\psi_Z = \begin{cases} \frac{\psi_{Z_0}}{2} e^{\lambda x} & \text{für} \quad x \leqq 0, \\ \psi_{Z_0}\left(1 - \frac{1}{2} e^{-\lambda x}\right) & \text{für} \quad x \geqq 0. \end{cases} \tag{13}$$

Die $\psi$-Funktion der Neutronen geht daraus durch die Beziehung (3) hervor. $\psi_{Z_0}$ ist die konstante Dichte der Protonen im Kerninnern und wird erhalten, indem man das Glied $\frac{\zeta}{2}\left[\left(\frac{N}{Z}+1\right)(\text{grad}\,\psi_Z)^2\right]$ in (5) wegläßt und dann das Minimum von $\int F\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r}$ mit der Nebenbedingung

$$\int \psi_Z^2\,\mathrm{d}\,\mathfrak{r} = Z \tag{14}$$

aufsucht (vgl. Heisenberg: Solvay-Bericht 1933 und v. Weizsäcker, l. .). Es folgt dann

$$\frac{\eta}{3}\left[\left(\frac{N}{Z}\right)^{5/3}+1\right]\psi_Z^{10/3}+\varphi(\psi_Z)-\frac{1}{2}\left[\psi_N\frac{\partial\varphi_1(\psi_N,\psi_Z)}{\partial\psi_N}+\psi_Z\frac{\partial\varphi_1(\psi_N,\psi_Z)}{\partial\psi_Z}\right]=0. \tag{15}$$

Bei der von uns gemachten Voraussetzung (2) ist die Abfallskonstante $\lambda$ der Oberfläche für beide Teilchensorten dieselbe. Ganz genau wie v. Weizsäcker gelangen wir, wenn wir (13) in (5) einsetzen, aus der Forderung $\frac{\partial E}{\partial\lambda}=0$ unter Berücksichtigung von (14) zu der Bestimmungsgleichung für $\lambda$ (die Zwischenrechnungen wollen wir hier weglassen):

$$\lambda^2=\frac{8}{\zeta\,\psi_{Z_0}^2\left(\frac{N}{Z}+1\right)}\left\{\frac{\eta}{2}\left[\left(\frac{N}{Z}\right)^{5/3}+1\right]\left[\frac{3}{4}\psi_{Z_0}^{10/3}+\frac{3}{10}\left(\frac{\psi_{Z_0}}{2}\right)^{10/3}-\int_{\psi_{Z_0/2}}^{\psi_{Z_0}}\frac{\psi_{Z_0}^{10/3}-\psi_Z^{10/3}}{\psi_{Z_0}-\psi_Z}d\,\psi_Z\right]\right.$$
$$\left.-\left[\frac{3}{4}\varphi(\psi_{Z_0})+\int_0^{\psi_{Z_0/2}}\frac{\varphi(\psi_Z)}{\psi_Z}\,\mathrm{d}\,\psi_Z-\int_{\psi_{Z_0/2}}^{\psi_{Z_0}}\frac{\varphi(\psi_{Z_0})-\varphi(\psi_Z)}{\psi_{Z_0}-\psi_Z}\,\mathrm{d}\,\psi_Z\right]\right\}. \tag{16}$$

Der genaue Ausdruck für $E$, geschrieben als Funktion der Protonendichte, lautet

$$E=\left\{\frac{\eta}{2}\left[\left(\frac{N}{Z}\right)^{5/3}+1\right]\psi_{Z_0}^{10/3}-\varphi(\psi_{Z_0})\right\}\frac{Z}{\psi_{Z_0}^2}+\frac{\zeta\left(\frac{N}{Z}+1\right)\psi_{Z_0}^2}{4}\lambda\cdot O. \tag{17}$$

Darin ist das erste Glied die Volumenenergie, die bei Majorana allein vorkam, während das zweite, da es der Größe der Oberfläche $O$ proportional ist, als Oberflächenspannung gedeutet werden kann.

*§ 3. Numerische Resultate.* Bei der angewandten Näherung (unendlich großer Kern) müssen wir uns in der numerischen Rechnung auf die mittleren und schweren Atomkerne beschränken. [Die Theorie der leichten Kerne, wo der Dichteabfall schon im Kerninnern beginnt, wurde bereits von Flügge[1]) im Rahmen dieser erweiterten Thomas-Fermi-Methode und von Heisenberg (l. c.) nach einem vereinfachten Hartreeschen Verfahren behandelt.] Zu dem Energieausdruck (17) wollen wir noch die Coulombsche Energie

$$E_c = \frac{3}{5}\frac{Z^2 e^2}{r} \tag{18}$$

hinzufügen[2]), die wir nur summarisch (d. h. gemittelt über die ungestörte Dichteverteilung) berücksichtigen können, weil wir angenommen haben, daß die Protonen im Kern homogen verteilt seien. Der Kernradius $r$ wird ebenso unter dieser Annahme aus der Dichte $\psi_{Z_0}^2$ und der Protonenzahl $Z$ bis zum Kernrand berechnet. Die Größe der Oberfläche in (17) wird schließlich durch die Kernoberfläche $4\pi r^2$ ersetzt.

Die beiden Konstanten $a$ und $b$ in dem Kraftgesetz, über die wir verfügen können, werden wieder so gewählt, daß die empirischen Massendefekte von Sauerstoff und Quecksilber richtig dargestellt werden. Die

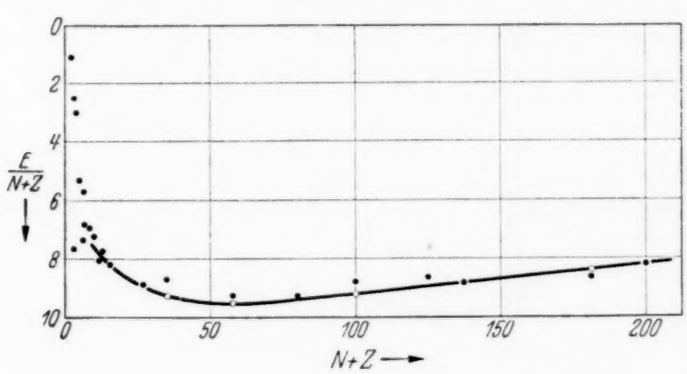



Fig. 1. Verlauf der Packungsanteile.

Protonendichte $\psi_{Z_0}$ folgt bei gegebenem $a$ und $b$ und gegebenem Verhältnis $N/Z$ aus der Gleichung (15), sie ist also verschieden für die verschiedenen Atomkerne (vgl. Tabelle 1). Mit diesen so bestimmten $a$- und

[1]) S. Flügge, ZS. f. Phys. **96**, 459, 1935. — [2]) Der etwas genauere Ausdruck, den Flügge (a. a. O., S. 468) benutzt, führt nur zu unwesentlichen Abweichungen in den numerischen Ergebnissen.

$b$-Werten (siehe Tabelle 1) berechnet man dann nach demselben Rechenschema die Massendefekte anderer Kerne. Fig. 1 zeigt den theoretischen Verlauf der Astonschen Kurve der Packungsanteile. Die Übereinstimmung mit der empirischen Kurve ist in Anbetracht der prinzipiellen Ungenauigkeit der Thomas-Fermi-Methode befriedigend. Daß der wesentliche Verlauf der Kurve durch die Theorie doch ziemlich gut wiedergegeben wird, spricht wohl dafür, daß die v. Weizsäckersche Oberflächenspannung ein wesentlicher Zug in der Darstellung der Kernenergie ist.

Um einen weiteren Vergleich mit der Erfahrung zu gewinnen, untersuchen wir die Stabilität verschiedener Kerne. Fig. 2 und 3 zeigen die

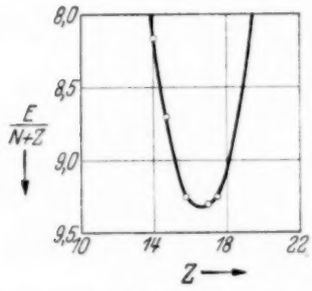



Fig. 2. Energiekurve der Isobaren der Masse 35.

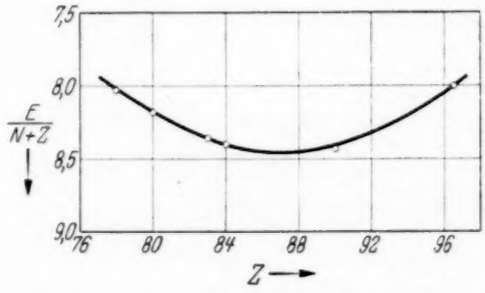



Fig. 3. Energiekurve der Isobaren der Masse 200.

Energiekurven der Isobaren der Massen 35 und 200. Wie man daraus sieht, ist das Minimum bei 35 sehr scharf ausgeprägt und liegt ungefähr bei dem einzigen bekannten stabilen Isobar $Cl_{17}^{35}$ (vgl. auch Fig. 4). Nach großem

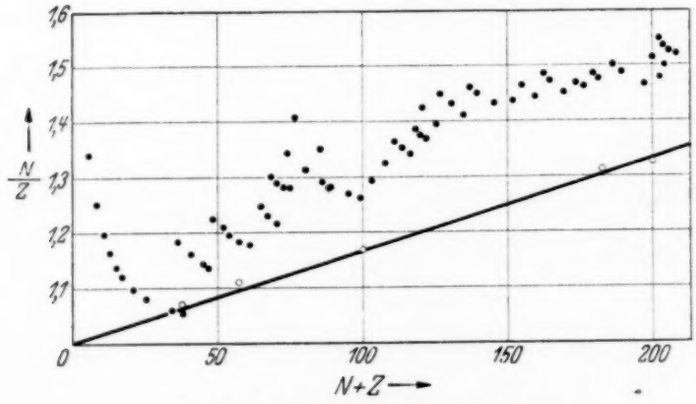



Fig. 4. Lage der stabilen Isotope.

Atomgewicht hin wird die Energiekurve jedoch breiter und der tiefste Punkt entspricht einer größeren Protonenzahl, als sie das häufigste Isobar besitzt. Fig. 4 zeigt die stabile Lage verschiedener Kerne (Gamow-Rinne). Hier ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht besonders gut, die theoretische Kurve liegt zu tief.

Tabelle 1. $a = 87{,}54$, $b = 1{,}29$.

| Kern | $\psi_{Z_0}$ | $\psi_{N_0}$ | $\lambda$ | $d=\frac{1}{\lambda}$ | $r$ | $-E_v$ | $E_0$ | $E_c$ | $-E_{\text{theor}}$ | $-E_{\text{emp}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $O_8^{16}$ | 1,20 | 1,20 | 2,11 | 0,47 | 1,10 | 17,41 | 8,01 | 1,19 | 8,21 | 8,22 |
| $Cl_{17}^{35}$ | 1,164 | 1,198 | 2,166 | 0,46 | 1,44 | 17,38 | 6,27 | 1,87 | 9,24 | 8,72 |
| $Ni_{28}^{58}$ | 1,16 | 1,201 | 2,164 | 0,46 | 1,71 | 17,36 | 5,30 | 2,59 | 9,48 | 9,23 |
| $Mo_{42}^{100}$ | 1,05 | 1,234 | 2,14 | 0,47 | 2,09 | 16,17 | 4,28 | 2,75 | 9,14 | 8,80 |
| $Hg_{80}^{200}$ | 1,006 | 1,232 | 2,16 | 0,46 | 2,66 | 15,48 | 3,39 | 3,92 | 8,18 | 8,18 |

In Tabelle 1 sind für die benutzten $a$- und $b$-Werte die Bindungsenergien[1]), die Dichten beider Teilchensorten $\psi_{Z_0}$ und $\psi_{N_0}$, die Oberflächendicke $d$ und die Radien $r$ verschiedener Kerne angegeben. Bemerkenswerterweise liefert die Theorie ungefähr eine konstante Dicke der Oberfläche für alle Kerne. Für die $a$- und $b$-Werte ist auch hier eine Annäherung an die Wignerschen schon aus dem Grunde nicht zu erwarten (hierüber vgl. v. Weizsäcker, l. c. und Heisenberg, l. c.), weil unsere Verallgemeinerung auf Kerne verschiedener Protonen- und Neutronenzahl stetig in den v. Weizsäckerschen Fall übergeht, sobald $N = Z$ ist (abgesehen von dem etwas anderen Kraftgesetz).

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Heisenberg für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit herzlich danken. Besonderen Dank schulde ich aber Herrn Dr. C. F. v. Weizsäcker, der mich in Durchführung dieser Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge tatkräftig unterstützt hat; auch Herrn Dr. S. Flügge gilt mein bester Dank für die vielen Diskussionen.

[1]) Die Energie ist in dieser Arbeit, wie auch bei anderen, in $10^{-3}$ Masseneinheiten gemessen; die Längeneinheit ist der Elektronenradius.

(Vorgelegt am 11. Mai 1936 der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.)

# Meteorologisch-magnetische Einflüsse auf die Ultrastrahlungsintensität aus Dauerregistrierungen mit Koinzidenzanordnungen. I.

Von **J. Barnóthy** und **M. Forró** in Budapest.

(Eingegangen am 12. Mai 1936.)

Es wird aus dem Material von Dauerregistrierungen über 20 Monate mit Koinzidenzanordnungen verschiedener Gesichtsfeldöffnung, bei Neigungswinkeln von 0, 50 und 64° nach Süden, ohne Absorber und mit 36 cm Pb zwischen den Röhren der Barometer-, Temperatur- und magnetische Effekt bestimmt.

Die meteorologischen Einflüsse auf die Ultrastrahlungsintensität sind bisher eingehend nur mit der Ionisationskammer untersucht worden. Die meisten Messungen liegen über den Barometereffekt (BE.) vor, und die Meßwerte der verschiedenen Forscher — besonders die Ergebnisse der neueren Dauerregistrierungen — stimmen gut überein. Ein negativer Temperatureffekt (TE.) wurde von Hess, Graziadei und Steinmaurer[1]) bzw. von Steinmaurer[2]) in ihren Messungen am Hafelekar und in Innsbruck für Vollpanzer festgestellt, dagegen fanden sie keinen TE. bei Halbpanzer. Corlin[3]) findet in Nordschweden keinen wesentlichen Einfluß der Außenlufttemperatur; Messerschmidt[4]) folgert aus seinen Messungen, daß der — je nach den Versuchsbedingungen — positive bzw. negative TE. durch den wechselnden Emanationsgehalt der Atmosphäre (thermische Konvektion) verursacht ist. Auf den Einfluß der Schwankung des erdmagnetischen Feldes auf die Ultrastrahlungsintensität (ME.) wurde von Ross Gunn[5]) theoretisch hingewiesen, Hess und Illing[6]) finden zwischen Tagesmitteln einer halbjährigen Meßreihe und Horizontalintensität des Erdfeldes einen Korrelationskoeffizienten $r = -0{,}28$, oder, wenn die ersten zwei Monate, wo noch Betriebsstörungen vorhanden sein konnten, weggelassen werden, $r = -0{,}57$.

---

[1]) V. F. Hess, H. Graziadei u. R. Steinmaurer, Wien. Ber. **143** [2a], 313, 1934; V. F. Hess, ebenda **144** [2a], 53, 1935. — [2]) R. Steinmaurer, Gerl. Beitr. zu Geophys. **45**, 148, 1935. — [3]) A. Corlin, Ann. of the Obs. Lund Nr. 4. — [4]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **87**, 800, 1934. — [5]) Ross Gunn, Phys. Rev. **41**, 683, 1932; **45**, 900, 1934. — [6]) V. F. Hess u. W. Illing, Nature **135**, 97, 1935.

Mit der Kolhörsterschen Koinzidenzmethode liegt nur eine Bestimmung des BE., und zwar von Stevenson und Johnson[1]) vor. Der TE. wurde bisher noch nicht bestimmt; und wir[2]) fanden zwischen den Stundenmittelwerten der Strahlungsintensität und Horizontalintensität einen Korrelationskoeffizienten $r = -0{,}73 \pm 0{,}10$.

Wir haben in Budapest (Meereshöhe 124 m, geographische Breite $47^0\,29'\,43''$, Länge $19^0\,4'\,0''$) Dauerregistrierungen von Juli 1934 bis April 1936 (insgesamt rund 15000 Stunden) mit verschiedenen Koinzidenzanordnungen ausgeführt. Die Auswertung der Beobachtungsergebnisse vom Standpunkt des Einflusses der Barometer-, Temperatur- und magnetischen Horizontalintensitätsänderung auf die Strahlungsintensität wird sowohl nach Tagesmittelwerten wie auch nach Stundenmittelwerten vorgenommen. Im folgenden sind die Ergebnisse der Auswertung nach Tagesmittelwerten behandelt, die Auswertung nach Stundenmittelwerten erscheint demnächst.

Bei sämtlichen Versuchen haben wir 2fach-Koinzidenzanordnungen nach Barnóthy[3]) mit einem Auflösungsvermögen von $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ sec verwendet. Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen betrug je nach den Abmessungen der Apparatur bzw. der verwendeten Absorberdicke 0,2 bis 5,0% der Gesamtzahl, und wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Die Zählrohre waren mit 80 mm Hg Luft bzw. mit 80 mm Hg Argon bzw. mit 100 mm Hg Argon und 8 bis 12 mm Hg Alkohol gefüllt. Die Alkoholzugabe nach Trost[4]) hat sich gut bewährt. Zur Konstanthaltung der Zählrohrempfindlichkeit haben wir einen automatischen Stoßgrößenregler nach Barnóthy verwendet, der jegliche durch Spannungsschwankungen oder Temperaturänderungen verursachte Stoßgrößenänderungen und somit Empfindlichkeitsänderungen auf ungefähr den 140. (Luftfüllung) bzw. den 60. (Argon+Alkohol-Füllung) Teil herabsetzte. Die Röhren des Apparates mit $10 \times 40$ Quadratgrad Gesichtsfeldöffnung (siehe Tabelle I) waren außerdem noch mit einem Leitungswasserthermostaten umgeben, so daß die Temperatur der Röhren sich innerhalb einer Meßreihe nur um ungefähr $\pm 1^0$ C änderte. Die Änderung der Stoßzahl der Röhren in Abhängigkeit der Zählspannung wurde ausgemessen. Sie beträgt für Luftfüllung 1,5%, für Argon 0,1%, für Argon+Alkohol-Füllung 0,02% bei normalen Betriebsspannungen. Die Stoßgrößenänderung ist

[1]) E. C. Stevenson u. Th. H. Johnson, Phys. Rev. **47**, 578, 1935. — [2]) J. Barnóthy u. M. Forró, Nature **136**, 680, 1935. — [3]) Die Schaltung entspricht im wesentlichen der in Naturwiss. **21**, 825, 1933, beschriebenen. — [4]) A. Trost, ZS. f. techn. Phys. **16**, 407, 1935.

bei Luftfüllung gleich, bei Argon+Alkohol-Füllung 0,35% der Zählspannungsänderung. Innerhalb einer Meßreihe wurde an der Einstellung des Stoßgrößenreglers nichts geändert. Die vom Regler gelieferte Kompensationsspannung war an einem Instrument ablesbar und änderte sich innerhalb einer Meßreihe je nach Schwankung der Röhrentemperatur und der Batteriespannung bei den wassergekühlten Röhren mit Luftfüllung höchstens um $\pm$ 11 Volt, mit Argon + Alkohol-Füllung um $\pm$ 3,5 Volt und bei Argon + Alkohol-Füllung ohne Wasserkühlung um $\pm$ 18 Volt. Setzt man die Empfindlichkeitsabhängigkeit von der Zählspannung für koinzidierende Strahlung gleich der Stoßzahlabhängigkeit der Röhren, so ist die gesamte Empfindlichkeitsänderung der 2fach-Koinzidenzanordnung mit Regler

Tabelle I.

| Meßreihe | Meßgruppe | Zeit der Messung | $\vartheta$ | Gesichtsfeldöffnung | Absorber zwischen den Röhren in cm Pb | Zahl der registrierten Koinzidenzen | Füllung in mm Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | I. | 1934, 27. Juli bis 31. Aug. | $0^0$ | $10^0 \times 40^0$ | 0 | 112 918 | 70 Luft |
| 2. | | 1. Sept. „ 30. Sept. | | | | | |
| 3. | | 1. Okt. „ 31. Okt. | | | | | |
| 4. | | 1. Nov. „ 30. Nov. | | | | | |
| 5. | | 1. Dez. „ 31. Dez. | | | | | |
| 6. | | 1935, 1. Jan. „ 31. Jan. | | | | | |
| 7. | II. | 1935, 7. Febr. „ 5. März | $0^0$ | $10^0 \times 40^0$ | 36 | 104 412 | 70 Luft |
| 11. | | 22. Mai „ 9. Juni | | | | | |
| 15. | | 7. Sept. „ 8. Okt. | | | | | 100 Ar + 12 Alkohol |
| 18. | | 31. Okt. „ 13. Nov. | | | | | |
| 23. | | 19. Dez. „ 31. Dez. | | | | | |
| 29. | | 1936, 17. Febr. „ 3. März | | | | | |
| 8. | III. | 1935, 7. März „ 22. März | $50^0$ | $10^0 \times 40^0$ | 36 | 55 308 | 70 Luft |
| 10. | | 1. Mai „ 21. Mai | | | | | |
| 16. | | 9. Okt. „ 27. Okt. | | | | | 100 Ar + 8 Alkohol |
| 19. | | 16. Nov. „ 2. Dez. | | | | | |
| 25. | | 1936, 3. Jan. „ 16. Jan. | | | | | |
| 30. | | 3. März „ 1. April | | | | | |
| 9. | IV. | 1935, 24. März „ 30. April | $64^0$ | $10^0 \times 40^0$ | 36 | 28 186 | 70 Luft |
| 21. | | 3. Dez. „ 17. Dez. | | | | | 100 Ar + 12 Alkohol |
| 27. | | 1936. 18. Jan. „ 16. Febr. | | | | | |
| 20. | V. | 1935, 18. Nov. „ 2. Dez. | $0^0$ | $\begin{pmatrix} 4^0 \times 84^0 \\ 84^0 \times 4^0 \end{pmatrix}$ | 0 | 299 936 | 100 Ar + 8 Alkohol |
| 28. | | 1936, 1. Febr. „ 2. März | | | | | |
| 13. | VI. | 1935, 23. Juli „ 6. Aug. | $0^0$ | $164^0 \times 60^0$ | 0 | 9 054 434 | 80 Ar |
| 17. | | 26. Okt. „ 17. Nov. | | | | | 100 Ar + 8 Alkohol |
| 24. | | 24. Dez. „ 4. Jan. | | | | | |
| 32. | | 1936, 20. März „ 2. April | | | | | 100 Ar + 12 Alkohol |
| | | | | | | 9 655 194 | |

während einer Meßreihe 0,24% bei Luftfüllung und 0,034% bei Argon-Alkohol-Füllung und 0,007% bei Argon + Alkohol-Füllung und Wasserkühlung. Die Apparate waren auf der Plattform des Institutturmes in einem doppelwandigen Holzhaus untergebracht. Gegen zu starke Erwärmung durch direkte Sonnenstrahlen schützte ein äußerer weißer Anstrich, während im Winter je nach der Außentemperatur mit einem bis drei Gasöfen geheizt wurde.

In Tabelle 1 sind die zu den Berechnungen benutzten Meßreihen mit den wichtigeren Daten der verwendeten Anordnungen zusammengefaßt.

Die Meßreihen 12, 14, 22, 26 und 31, die in der Tabelle nicht enthalten sind, beziehen sich auf Messungen in den Richtungen, von denen nur einzelne Meßreihen vorliegen, oder auf Schauermessungen. Die Zählrohrachsen standen bei sämtlichen Meßreihen horizontal. Die in den Meßgruppen I bis IV verwendeten Zählrohre hatten eine wirksame Länge von 20 cm, inneren Durchmesser von 4,8 cm und waren in einer Achsenentfernung von 55 cm aufgebaut. Die Zählrohre der Meßgruppe V und VI hatten eine wirksame Länge von 100 cm, inneren Durchmesser von 4,0 cm und waren in Meßgruppe V in einer Achsenentfernung von 114,6 cm und in Meßgruppe VI in Achsenentfernung von 7 cm angeordnet. In der vierten Spalte der Tabelle 1 ist der Winkel ($\vartheta$) (nach Süden) zwischen der senkrechten Verbindungslinie der Zählrohrachsen und der Vertikalen angegeben. In Spalte 5 ist die Größe der Gesichtsfeldöffnung in Graden aufgeführt, wobei die erste Zahl sich auf die Öffnung in der Nord-Süd-, die zweite in der Ost-West-Richtung bezieht. — Meßgruppe V bezieht sich auf Messungen, in denen die Apparatur täglich um eine vertikale Achse um $90^0$ gedreht wurde. In Meßgruppe VI wurde wegen der großen Zahl der systematischen Koinzidenzen (150/Min.) ein Impulszähler[1]) verwendet, der es ermöglichte, daß nur jede zwölfte Koinzidenz vom mechanischen Zählwerk gezählt wurde.

Die Größe der Barometer-, Temperatur- bzw. magnetischen Effekte ist für jede Meßreihe gesondert aus den täglichen Mittelwerten der Koinzidenzzahlen und den täglichen Mittelwerten des Barometerstandes, der Außentemperatur und der Horizontalintensität des erdmagnetischen Feldes durch mehrfache Korrelationsrechnung nach Corlin[2]) ermittelt. In jenen Meßreihen, in denen die magnetischen Werte fehlten, wurde nur Korrelation dritter Ordnung zwischen Koinzidenzzahl, Barometer und Temperatur gerechnet. Die Meßgruppe VI — welcher die größte Meß-

[1]) J. Barnóthy u. M. Forró, Phys. ZS. **37**, 208, 1936. — [2]) Siehe Fußnote 3, S. 742.

genauigkeit zukommt — wurde außerdem auch noch auf den Einfluß der absoluten Luftfeuchtigkeit ausgewertet. Aus den so für jede Meßreihe erhaltenen Werten des BE., TE. bzw. ME. ist für jede Meßgruppe (also Meßreihen mit gleicher Versuchsanordnung) der gewichtete Mittelwert der Effekte berechnet, wobei die Gewichte umgekehrt proportional dem Quadrate des mittleren relativen Fehlers der Effektwerte der einzelnen Meßreihen gewählt sind.

Die Daten für Barometerstand und Temperatur (aus korrigierten Baro- bzw. Thermograph-Werten) haben wir durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. A. Rethly, Direktor des Meteorologischen Instituts in Budapest, erhalten, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

*Der Barometereffekt* (BE.).

Die erhaltenen BE.-Werte für die einzelnen Meßgruppen (mit ihren mittleren Fehlern) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2a.

| Meßgruppe | Gesichtsfeld | $\vartheta$ | BE. in % pro mm Hg |
|---|---|---|---|
| I. | $10^0 \times 40^0$ | $0^0$ | $-0{,}374 \pm 0{,}059$ |
| V. | $4^0 \times 84^0$ | $0^0$ | $-0{,}370 \pm 0{,}018$ |
| VI. | $164^0 \times 60^0$ | $0^0$ | $-0{,}295 \pm 0{,}035$ |

Tabelle 2b.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| II. | $10^0 \times 40^0$ | $0^0$ | $-0{,}312 \pm 0{,}039$ | mit 36 cm Pb |
| III. | $10^0 \times 40^0$ | $50^0$ | $-0{,}344 \pm 0{,}077$ | |
| IV. | $10^0 \times 40^0$ | $64^0$ | $-0{,}382 \pm 0{,}063$ | |

Meßgruppen I, V und VI (Tabelle 2a) enthalten Messungen ohne Bleiabsorber zwischen den Röhren und der Gesichtsfeldmittellinie in vertikaler Stellung. Wie ersichtlich, wird der BE. für eine größer werdende Gesichtsfeldöffnung kleiner. Man kann das auch so auffassen, daß der BE. für geneigte Strahlenrichtungen kleiner wird. Bei dem Vergleich des BE. für verschiedene Neigungswinkel ist zu beachten, daß einer Erhöhung des Luftdruckes um 1 mm Hg in den geneigten Richtungen eine Vergrößerung der Luftdicke um $\frac{1 \text{ mm Hg}}{\cos \vartheta}$ entspricht. Eine gleichgroße Luftdruckänderung bewirkt also in den geneigten Richtungen eine stärkere Verminderung der Strahlungsintensität; jedoch ist in den geneigten Richtungen die Härte der Strahlung größer, was der vorigen Wirkung entgegenarbeitend einen kleineren Wert des BE. erfordert. Die Änderung des BE. mit dem

Neigungswinkel hängt also davon ab, ob das Härterwerden der Strahlung (wie in Tabelle 2a) die Oberhand hat (ungefilterte Strahlung), oder das Größerwerden des Faktors $1/\cos\vartheta$, wie es nach Tabelle 2b wahrscheinlich für (mit 36 cm Pb) gefilterte Strahlung der Fall ist.

Nach unserem Wissen ist der BE. nach der Koinzidenzmethode direkt nur von Stevenson und Johnson[1]) bestimmt. Die Gesichtsfeldöffnung ihrer Apparatur war $34^0 \times 76^0$, also etwas größer als bei unseren Anordnungen in den Meßgruppen I und V. Der von ihnen gefundene BE.-Wert: $-0{,}362 \pm 0{,}044$, reiht sich ganz hervorragend gut in unsere Tabelle 2a nach dem BE.-Wert der Meßgruppe V ein.

Man kann den BE. und seine Richtungsabhängigkeit — sofern er ein reiner Absorptionseffekt ist — auch aus der Richtungsverteilung der Ultrastrahlung berechnen. (Angewendet z. B. von Ehmert[2]), Zugspitze.)

Legen wir die Näherungsformel der zur Zeit besten Richtungsverteilungsmessung von Kolhörster und Jánossy[3]) (für die wir den Fehler berechnet haben)[4]) der Berechnung zugrunde:

$$R(\vartheta) = 20{,}2 + 432{,}6\cos^2\vartheta + 38{,}6\cos^4\vartheta \pm [3{,}6 - 32{,}6\cos^2\vartheta + 36{,}2\cos^4\vartheta],$$

so ist der Barometereffekt für eine Apparatur mit unendlich kleiner Gesichtsfeldöffnung durch die Formel

$$\mathrm{BE.}(\vartheta) = \frac{100}{R(\vartheta)\cos\vartheta} \cdot \frac{\frac{\mathrm{d}\,R(\vartheta)}{\mathrm{d}\,\vartheta}}{\frac{\mathrm{d}[B/\cos\vartheta]}{\mathrm{d}\,\vartheta}}$$

bestimmt. In Tabelle 3 sind einige so berechnete BE.-Werte (für $B = 750$ mm Hg) zusammengestellt.

Tabelle 3.

| $\vartheta$ | BE. in % pro mm Hg | $\vartheta$ | BE. in % pro mm Hg |
|---|---|---|---|
| $0^0$ | $-0{,}277 \pm 0{,}018$ | $40^0$ | $-0{,}260 \pm 0{,}018$ |
| 10 | $-0{,}276$ | 50 | $-0{,}249$ |
| 20 | $-0{,}273$ | 60 | $-0{,}230$ |
| 30 | $-0{,}268$ | | |

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 743. — [2]) A. Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934. — [3]) W. Kolhörster u. L. Jánossy, ZS. f. Phys. **93**, 111, 1935; L. Jánossy, ebenda **99**, 369, 1936. — [4]) Bei der Berechnung des Fehlers der Näherungsformel haben wir nur den statistischen Fehler der gemessenen Koinzidenzen berücksichtigt, und die normale Fehlerrechnung auf die Formeln (55) und (56) (L. Jánossy, l. c.) angewendet.

Auch nach der Richtungsverteilung ist also ein, wenn auch sehr langsames Kleinerwerden des BE. für geneigtere Strahlenrichtungen, folglich auch für Anordnungen mit größerem Öffnungswinkel zu erwarten (siehe Tabelle 2a).

Zwischen den von uns sowie von Stevenson und Johnson direkt gemessenen und andererseits aus der Richtungsverteilung nach Kolhörster und Jánossy berechneten Absolutwerten des BE. für kleine Neigungswinkel besteht aber ein Unterschied von ungefähr 34%, der mehr als dreimal so groß ist, wie sein mittlerer Fehler.

Für die Zuverlässigkeit des direkt gemessenen BE.-Wertes spricht der Umstand, daß bei kleinen Gesichtsfeldöffnungen die Messungen sowohl bei uns mit zwei verschiedenen Apparaten, wie auch bei Stevenson und Johnson auffallend übereinstimmende Werte lieferten. Andererseits gibt die Näherungsformel von Kolhörster und Jánossy den von Bernardini[1]) gemessenen Intensitätsverlauf gut wieder. Wir sind daher der Meinung, daß die Abweichung reell ist, und der *BE. nicht unwesentlich von einem reinen Absorptionseffekt abweicht.*

Für diese Auffassung sprechen auch die Messungen der Gruppen II, III und IV (Tabelle 2b). Wegen der Kleinheit der Gesichtsfeldöffnung der hier verwendeten Anordnung kann die Filterung der Strahlung durch die Atmosphäre im ganzen Gesichtsfeld als gleichmäßig betrachtet werden. In Tabelle 4 sind die aus dem BE.-Wert nach Formel:

$$\mu = \frac{\mathrm{BE}\cos\vartheta}{10\,\varrho_{\mathrm{Hg}}}$$

berechneten Massenabsorptionskoeffizienten und die aus den für Barometer und Temperatur korrigierten absoluten Intensitäten (Koinzidenzzahl pro Stunde, cm² und Quadratgrade) nach Formel:

$$\mu = \frac{1}{d_2 - d_1}\log\left(\frac{J_1}{J_2}\right)$$

berechneten Massenabsorptionskoeffizienten zum Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 4.

| Meßgruppe | $\vartheta$ | Absorber ($d$) in g/cm² | Absolute Intensität $J$ | Absorptionskoeffizient in cm²/g | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | aus BE. | aus Absorption |
| II. | 0° | 1426 | $7{,}20 \cdot 10^{-3}$ | 0,0023 | 0,0013 |
| III. | 50 | 1991 | 3,37 | 0,0016 | 0,0007 |
| IV. | 64 | 2728 | 2,04 | 0,0012 | |

[1]) G. Bernardini, Nature **129**, 578, 1932.

Wie ersichtlich, ist der direkt gemessene Absorptionskoeffizient jeweils kleiner als der aus dem BE.-Wert der größeren Absorberdicke berechnete Absorptionskoeffizient. Der BE. ist auch hier wesentlich größer als es der Absorption entsprechen würde.

Die Frage, ob der mit der Ionisationskammer gemessene BE. ein reiner Absorptionseffekt ist, wurde schon von verschiedenen Forschern erwogen. (Wir möchten nur auf die zusammenfassende Arbeit Kolhörsters, Ergebnisse der kosmischen Physik, und Hess, l. c. verweisen.)

Da anzunehmen ist, daß bei Barometerstandsänderungen sowohl die Zusammensetzung der absorbierenden Schicht sich nicht wesentlich ändert, wie auch die relative Massenänderung geringfügig ist, können zur endgültigen Entscheidung der Frage, ob der BE. im wesentlichen als reiner Absorptionseffekt zu betrachten ist, nur solche Vergleichsmessungen herangezogen werden, bei denen die Zusammensetzung der absorbierenden Schicht sich nicht ändert, und die relative Massenänderung in der Größenordnung der normalen Barometerschwankungen liegt. Diesen Anforderungen entsprechen Richtungsverteilungsmessungen in engem Winkelbereich um die Vertikale mit Anordnungen kleiner Gesichtsfeldöffnung. Solche Messungen sind mit der Ionisationskammer schwer, wenn nicht unmöglich, auszuführen. Mit der Koinzidenzanordnung wollen wir es demnächst versuchen.

Ob eine jahreszeitliche Änderung des BE. auch bei der Koinzidenzanordnung wahrnehmbar ist, — wie eine solche von den Innsbrucker Forschern mit Ionisationskammer gefunden wurde —, konnte aus dem bisherigen Material noch nicht festgestellt werden.

### *Der Temperatureffekt* (TE.).

Tabelle 5 enthält die entsprechenden Werte des TE.

Tabelle 5.

| Meßgruppe | TE. in % pro Grad C | Meßgruppe | TE. in % pro Grad C |
|---|---|---|---|
| I. | $-0{,}427 \pm 0{,}101$ | II. | $+0{,}009 \pm 0{,}269$ |
| V. | $-0{,}278 \pm 0{,}011$ | III. | $-0{,}622 \pm 0{,}043$ |
| VI. | $-0{,}425 \pm 0{,}055$ | IV. | $-0{,}326 \pm 0{,}294$ |

Während die BE.-Werte der einzelnen Meßreihen nur wenig streuen, ist bei dem TE. die Streuung groß; es finden sich bei der Anordnung mit $10^0 \times 40^0$ Öffnungswinkel und verhältnismäßig kleinen Zählrohren, deren statistische Genauigkeit klein ist, auch Meßreihen mit positiven TE.-Werten. Die Durchsicht der gewichteten Mittelwerte führt aber nach unserer Meinung

unbedingt zu dem Ergebnis, *daß ein negativer TE. existiert.* Es scheint, daß der TE. auch für starke Neigungswinkel in derselben Größenordnung bleibt. Wenn wir aus den Meßgruppen I, V und VI, die sowohl die größte Genauigkeit haben, wie sich auch alle auf solche Meßreihen beziehen, in denen kein Bleiabsorber verwendet wurde — den (arithmetischen) Mittelwert berechnen, so erhalten wir als den wahrscheinlichsten Wert des TE. für Koinzidenzanordnungen:

$$\text{TE.} = -0{,}38 \pm 0{,}05\,\% \text{ pro Grad C.}$$

Nach den Messungen von Hess, Graziadei und Steinmaurer[1]) ist bei Ionisationskammern die Größe des negativen TE.: $-0{,}091\,\%$ pro Grad C, also wesentlich kleiner als bei der Koinzidenzanordnung.

Ein Vortäuschen des TE. infolge Mitreißens radioaktiver Stoffe durch thermische Luftströmungen ist bei Koinzidenzanordnungen wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen radioaktive Strahlung[2]) ausgeschlossen.

Die Anwendung der Mehrfachkorrelation schließt die Vortäuschung eines TE. durch Abhängigkeit der einzelnen meteorologischen Faktoren voneinander — wie das bei Einfachkorrelation und ungenügenden Korrektionen vorkommen könnte — aus[3]).

Der Einwand, daß der von uns gefundene TE. durch Änderung der Innentemperatur des Versuchsraumes vorgetäuscht worden ist, kann dadurch widerlegt werden, daß erstens, wie vorstehend schon bemerkt wurde, bei sämtlichen Anordnungen ein Stoßgrößenregler in Betrieb war, der für größte Konstanz der Empfindlichkeit der Zählröhren sorgte. Zweitens, daß die Größe des TE. bei den Anordnungen mit Wasserkühlung (I, II, III und IV) und ohne diese (V und VI) durchschnittlich den gleichen Wert aufweist, trotzdem die Temperaturänderung innerhalb des Wasserthermostaten nur um den fünften Teil derjenigen im Versuchsraum selbst schwankte, und den Änderungen der Außenlufttemperatur mit einer solchen Verspätung folgte, daß beide manchmal antiparallel verliefen.

Es wurde auch untersucht, ob nicht eine noch bessere Korrelation zu erreichen ist, wenn man anstatt der Bodentemperaturwerte diejenigen von größeren Höhen über dem Boden benutzt. Zu diesem Zwecke wurde der $8^h$-Stunden-Wert der Meßreihe 13 mit den Temperaturwerten der Mátyásfölder Flugstation in Korrelation gebracht (Tabelle 6). Die meteorologischen Daten wurden von der Flugstation täglich um 8 Uhr früh

---

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 742. — [2]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929. — [3]) Siehe Fußnote 3, S. 742.

gemessen, und zwar der Bodenwert und die Werte in 1000, 2000, 3000 und 4000 m Höhe. Leider sind die täglichen Höhenangaben nicht immer gleich, so daß die gewünschten Daten oft durch lineare Interpolation ermittelt werden mußten, was jedenfalls eine kleine Unsicherheit bei anomalem Temperaturgefälle mit sich bringt.

Tabelle 6.

| Höhe über See | 147 | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 |
|---|---|---|---|---|---|
| $r$. . . . . | — 0,73 | — 0,39 | — 0,71 | — 0,48 | — 0,31 |
| TE. . . . . | — 0,81 | — 0,31 | — 0,62 | — 0,36 | — 0,46 |

Sämtliche TE.-Werte sind negativ, aber die Korrelation ($r$) gegenüber dem Bodenwert schlechter.

Bei der Erklärung des TE. könnte man, abgesehen von unbekannten Übergangseffekten und Beeinflussung der Streustrahlung durch Veränderung der Luftschichtung, auch als Ursache an die Luftfeuchtigkeit denken: da Schwankungen des Wassergehaltes der Atmosphäre im wesentlichen parallel der Temperaturänderung verlaufen, und der Massenabsorptionskoeffizient für Wasser (nach Bethe[1]) im Mittel um 11,1% größer ist als für Luft. Bei gleichem Luftdruck wäre also eine Verminderung der Strahlungsintensität zu erwarten, wenn der Wassergehalt der Atmosphäre größer wird. Nach Hann[2]) kann der Wassergehalt der Atmosphäre in einer Säule von 1 cm² Querschnitt gleich $0{,}23\,E_0$ g gesetzt werden ($E_0$ Dampfdruck in mm Hg auf dem Erdboden). Der zu erwartende Feuchtigkeitseffekt (FE.) berechnet sich aus BE. $= -0{,}370$ zu rund

$$\text{FE.} = -0{,}1\,\% \text{ pro mm Hg Dampfdruckänderung.}$$

Berechnen wir andererseits für die Meßgruppe VI mit Mehrfachkorrelation zwischen Koinzidenzzahl, Barometer und Dampfdruck den Feuchtigkeitseffekt, so erhalten wir

$$\text{FE.} = -0{,}96 \pm 0{,}10\,\% \text{ pro mm Hg.}$$

Der Unterschied des berechneten und des gemessenen Wertes ist so groß (eine Größenordnung), daß er nicht der eventuellen Ungenauigkeit der Hannschen Näherungsformel zugeschrieben werden kann. Eine so einfache Erklärung des FE. und dadurch des TE. auf Grund reiner Absorption ist also unmöglich.

[1]) H. Bethe, Handb. d. Phys., Geiger-Scheel-Bd. XXIV/1, S. 519, 1933. — [2]) J. Hann, Meteorol. ZS. **1**, 228, 1884; **11**, 194, 1894.

Die Korrelation vierter Ordnung zwischen Intensität, Barometer Temperatur und Dampfdruck ergibt für die Meßgruppe VI als

$$BE. = -0{,}252 \pm 0{,}030, \quad TE. = -0{,}27 \pm 0{,}06, \quad FE. = -0{,}47 \pm 0{,}22.$$

Der verhältnismäßig große Fehler des FE. weist eher darauf hin, daß von TE. und FE. der TE. der wahre ist.

### *Magnetischer Effekt* (ME.).

Ein Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität und Horizontalintensität des erdmagnetischen Feldes konnte leider nur an einigen Meßreihen untersucht werden. Das magnetische Observatorium in Ógyalla wurde infolge des Trianon-Vertrages an die Tschechoslovakei angeschlossen, so daß zur Zeit kein magnetisches Observatorium in Ungarn besteht. Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. W. Schmidt, Direktor des Instituts für Meteorologie und Geodynamik in Wien, haben wir die *H*-Werte erhalten, wofür wir auch hier bestens danken. Leider war das aber bis jetzt nur für die Meßreihen: 1, 2, 3, 4, 5, 13, 17, 18, 19, 20, 23 und 24 möglich, wir hoffen aber später auch in den Besitz der übrigen zu kommen.

In Tabelle 7 sind die berechneten ME.-Werte zusammengestellt.

Tabelle 7.

| Meßgruppe | Öffnungswinkel | ME. in % pro $10^{-5}$ Gauß |
|---|---|---|
| I. | $10^0$ $40^0$ | $-0{,}31 \pm 0{,}04$ |
| V. | 4 84 | $-0{,}15 \pm 0{,}09$ |
| | 84 4 | $-0{,}10 \pm 0{,}12$ |
| VI. | 164 60 | $+0{,}020 \pm 0{,}004$ |
| II. | $10^0$ $40^0$ | $-0{,}036 \pm 0{,}045$ mit 36 cm Pb |

Wir sind der Meinung, daß aus der Tabelle die Existenz eines negativen magnetischen Effektes zu folgern ist. Seine Größe scheint von der Gesichtsfeldöffnung abzuhängen, und zwar ist der Effekt für größere Öffnungswinkel kleiner, was mit der Lemaitre-Vallartaschen Theorie in gutem Einklang ist. Untersuchungen zur Klärung des Einflusses des Öffnungswinkels senkrecht zum magnetischen Meridian auf die Größe des ME. werden von einem von uns ausgeführt.

### *Zusammenfassung.*

1. Der Barometereffekt liegt für Koinzidenzapparaturen mit kleiner und mittlerer Gesichtsfeldöffnung zwischen $-0{,}374$ und $-0{,}362\,\%$ pro mm Hg.

2. Der Barometereffekt wird für ungefilterte Strahlung bei größeren Gesichtsfeldöffnungen kleiner.

3. Der direkt gemessene Barometereffekt ist um ungefähr 34% größer als der aus der Richtungsverteilung nach Kolhörster und Jánossy berechenbare, was dafür spricht, daß der Barometereffekt wesentlich von einem reinen Absorptionseffekt abweicht.

4. Die Existenz eines negativen Temperatureffektes ist bei Koinzidenzapparaten sichergestellt. Seine wahrscheinliche Größe beträgt: $-0{,}38 \pm 0{,}05\%$ pro Grad C.

5. Der Temperatureffekt kann nicht auf einfache Weise durch die mit der Temperatur parallel laufende Wassergehaltsänderung der Atmosphäre erklärt werden, da der gemessene Feuchtigkeitseffekt um eine Größenordnung größer ist als der auf Grund einfacher Absorption berechnete.

6. Ein magnetischer Effekt scheint bei Koinzidenzapparaten in der Größe $-0{,}1$ bis $-0{,}3\%$ pro $10^{-5}$ Gauß vorzukommen.

Wir danken dem Leiter des Instituts für Experimentalphysik der Universität, Herrn Prof. Dr. Karl Tangl, für sein förderndes Interesse an der Arbeit, dem ungarischen Landessenat für Naturwissenschaften, sowie der Szechenyi-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft für die gewährten Mittel, Herrn Dr. I. Patai, Direktor der Vatea A.-G. Elektronenröhrenfabrik für die Überlassung zahlreicher Elektronenröhren und Anfertigung von Spezialröhren, Herrn cand. phys. B. Béll und Herrn Dr. Z. Berkes für Beschaffung der meteorologischen Daten, dem Institutsmechaniker Herrn G. Kurtha für sorgfältige Verfertigung der nötigen Apparate.

*Budapest*, Institut f. Experimentalphysik der Universität, 13. April 1936.

# Zur Frage der Lichtfortpflanzung in bewegten Substanzen.

Von **Karl Papello** in Jena.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1936.)

Es wird an Hand der allgemein bekannten Auffassungen gezeigt, daß der Mitführungskoeffizient des Lichtes in bewegten Substanzen sich von selbst ergibt, ohne daß man zu seiner Erklärung das Mitführen des Weltäthers oder die Einsteinsche Relation benötigte. Weiter werden kurz die Verschiedenheiten der Anschauungen von Fresnel, Einstein und dem Verfasser hinsichtlich des Mitführungskoeffizienten behandelt.

*Einleitung.* Wenn in einen von den beiden monochromatischen Lichtstrahlen, die aus einem Lichtquellepunkt $Q$ (Fig. 1) stammen, ein durchsichtiger Körper $K$ eingeführt wird, so weisen die Lichtstrahlen eine Phasendifferenz auf. Dies kann durch eine Projektionsfläche $B$, die senkrecht zu den interferierenden Lichtstrahlen gestellt wird, sichtbar gemacht werden.

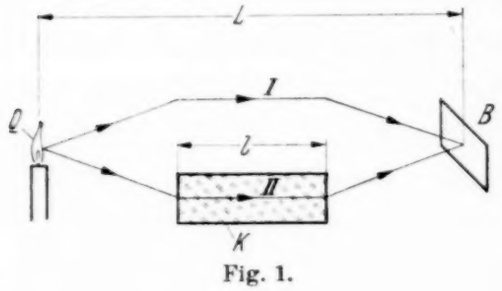


Fig. 1.

Nach der Maxwellschen Relation wird der Vorgang, wie allgemein bekannt, dadurch erklärt, daß die Geschwindigkeit des Lichtes $v$ von der Permeabilität $\mu$ und der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ des Stoffes beeinflußt wird, derart, daß

$$v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$$

ist. Wenn somit das Licht im Vakuum die Strecke $l$ in der Zeit

$$t = \frac{l}{c}$$

durcheilt, so gebraucht es für denselben Weg in einem Stoff, dessen $\varepsilon$ und $\mu$ nicht gleich 1 sind, eine um $\tau$ abweichende Fortpflanzungszeit:

$$t_0 = t + \tau = \frac{l}{v} = \frac{l\sqrt{\varepsilon\mu}}{c}. \tag{1}$$

Somit ist:

$$\tau = \frac{l}{c}(\sqrt{\varepsilon\mu} - 1). \tag{2}$$

Die Anschauungen über das Zustandekommen der Größe $(\sqrt{\varepsilon\mu} - 1)$ werden noch durch folgende Überlegung ergänzt. Die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes ruft eine Verschiebung der äußeren Elektronenhülle gegen den Atom- bzw. Molekülkern hervor und dadurch bildet sich ein Dipolmoment. Somit wird durch den elektrischen Vektor der Lichtwelle ein Dipolmoment erzielt und dieser Dipol zu Schwingungen gezwungen. Stellen wir weiterhin eine Differentialgleichung der erzwungenen Schwingungen des Dipols auf, wobei $\mu = 1$ gesetzt wird, und integrieren wir die Differentialgleichung, so gelangen wir zu dem bekannten Resultat:

$$\sqrt{\varepsilon} - 1 = \frac{N e^2/m}{2\pi} \sum_i \frac{f i}{\nu_{0i}^2 - \nu^2}. \tag{3}$$

In dieser Formel bedeuten $N$ die Zahl der Atome oder Molekeln pro cm³ des betrachteten Stoffes, $f$ die Oszillatorenstärke, $\nu_0$ die Eigenfrequenz und $\nu$ die Frequenz der erregenden Kraft. Die Gleichung (3) ist zunächst auf sehr verdünnte Materie beschränkt. Für den Fall jedoch, daß wir es mit einer Flüssigkeit oder einem Festkörper, bei denen eine Wechselwirkung der Dipole entsteht, oder mit einem Resonanzfall zu tun haben, muß die Gleichung (3) entsprechend ergänzt werden. Wir wollen uns hier nicht mit der Weiterentwicklung der Formel (3) beschäftigen, sondern lediglich beachten, daß die Größe $\sqrt{\varepsilon} - 1$ für einen und denselben isotropen Körper, bei jeweils unveränderten physikalischen Bedingungen, vollkommen eindeutig von der Frequenz $\nu$ der erregenden Kraft bestimmt ist. Da also die erzwungenen Schwingungen für unsere Betrachtung nur von $\nu$ abhängig sind, können wir die Gleichung (3) verallgemeinern und in folgende Form bringen:

$$\sqrt{\varepsilon} - 1 = f(\nu) \tag{4}$$

und bei Berücksichtigung der Formel (2) erhalten wir

$$\tau = \frac{l}{c} f(\nu). \tag{5}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Quelle $Q$, der Körper $K$ und der Beobachter $B$ (die photographische Platte) laut Fig. 1 unbeweglich im Raume stehen, wird der Strahl I dem Strahl II um die Zeit $\tau$ vorauseilen. Die Anzahl der Interferenzstreifen $\Delta$, die auf der Platte $B$ infolge des Körpers $K$ verschoben werden, ergibt sich wie folgt:

$$\Delta = \nu_Q \tau = \nu_Q \frac{l}{c} f(\nu) = \frac{l}{\lambda} f(\nu). \tag{6}$$

*1. Die Lichtfortpflanzung durch eine bewegte Substanz*[1]). Nehmen wir jetzt an, daß das ganze System der Fig. 1 sich im Raume gleichmäßig bewegt, so finden keine Relativbewegungen der einzelnen Systemteile zueinander statt, und es bleibt die Gleichung (6) auch für diesen Fall bestehen. Die Geschwindigkeit des Systems läßt sich also auf diese Weise nicht bestimmen. So wird z. B. eine nach Fig. 1 aufgebaute Anordnung im Laboratorium die Erdgeschwindigkeit nicht anzeigen.

Lassen wir nun die Quelle $Q$ und die Projektionsfläche $B$ (Fig. 1) sich mit der Geschwindigkeit $v$ relativ zu dem Körper $K$ bewegen, so würde die Lichtgeschwindigkeit relativ zu dem Körper $c + v$ werden. Aber auch die Weglänge, die das Licht benötigt, um die Projektionsfläche einzuholen, hat sich um die Strecke $vt$ vergrößert. Wir erhalten somit für den ersten Strahl eine Fortpflanzungszeit von:

$$t_1 = \frac{L + v t_1}{c + v} \tag{7}$$

und für den zweiten Strahl:

$$t_2 = \frac{L + v t_2}{c + v} + \tau . \tag{8}$$

Die Zeitdifferenz $t_3$ zwischen den beiden interferierenden Strahlen ergibt sich aus den Gleichungen (7) und (8):

$$t_3 = \tau\left(1 + \frac{v}{c}\right) \tag{9}$$

und die Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen:

$$\Delta_1 = \nu_Q \tau\left(1 + \frac{v}{c}\right) = \frac{\nu_Q}{c} l f(\nu_1)\left(1 + \frac{v}{c}\right) = \frac{l}{\lambda} f(\nu_1)\left(1 + \frac{v}{c}\right). \tag{10}$$

Es bleibt zu berücksichtigen, daß in diesem Vorgang die Frequenz des Lichtes $\nu_1$ relativ zu dem Körper gegenüber der Frequenz der Quelle $\nu_Q$ durch den Doppler-Effekt beeinflußt wird. Die günstigsten Umstände haben wir, wenn $f(\nu_Q)$ und $f(\nu_1)$, sowie dazwischen liegende Werte, von der Resonanz entfernt sind. Wir können dann von dem Taylorschen Lehrsatz Gebrauch machen, also:

$$f(\nu_1) = f(\nu_Q) + \frac{v\,\nu_Q}{c} f'(\nu_Q) + \left(\frac{v\,\nu_Q}{c}\right)^2 \frac{1}{2!} f''(\nu_Q) + \left(\frac{v\,\nu_Q}{c}\right)^3 \frac{1}{3!} f''',(\nu_Q) + \cdots$$

[1]) Der Verfasser nimmt an, daß die Lichtquelle eine irdische ist, und daß sich das Licht so fortpflanzt, wie er es in der Gleichung (4a) seines Artikels in der ZS. f. Phys. **98**, 493, 1936, entwickelt hat.

Ist weiterhin $v:c$ sehr klein, so genügen auch schon die zwei ersten Glieder der Taylorschen Reihe. Die Gleichung (10) würde unter diesen angeführten Voraussetzungen die folgende Form annehmen:

$$\Delta_1 = \frac{l}{\lambda}\left[f(v_Q) + \frac{v\,v_Q}{c} f'(v_Q)\left(1+\frac{v}{c}\right)\right] \approx \frac{l}{\lambda}\left\{f(v_Q) + \frac{v}{c}\left[f(v_Q) + v_Q f'(v_Q)\right]\right\}. \quad (11)$$

In der Gleichung (10) bzw. (11) bezeichnet $v$, wie schon gesagt, die Relativgeschwindigkeit der Quelle gegenüber dem Körper. Es ist also gleichgültig, ob die Quelle sich relativ zu dem Körper bewegt, oder umgekehrt. Somit behalten die Gleichungen (10) und (11) auch dann Gültigkeit, wenn die Quelle steht und der Körper sich bewegt. Nur das Vorzeichen bei $v$ ändert sich:

$$\Delta_2 = \frac{l}{\lambda} f(v_1)\left(1 - \frac{v}{c}\right) \quad (12)$$

bzw.

$$\Delta_2 = \frac{l}{\lambda}\left\{f(v_Q) - \frac{v}{c}\left[f(v_Q) + v_Q f'(v_Q)\right]\right\}. \quad (13)$$

Wenn wir die Formeln (6) und (12) oder (13) vergleichen, erhalten wir den Eindruck, als würde das Licht mit dem Stoff mitgeführt werden. Den Koeffizienten, der uns zeigt, um welchen Bruchteil das Licht von dem bewegten Körper mitgenommen wird, bezeichnet man, wie allgemein bekannt, als Mitführungskoeffizienten.

Aus verschiedenen technischen Gründen, insbesondere durch das Fehlen vollkommen monochromatischer Lichtstrahlen, ist es erforderlich, die Phasendifferenz der beiden Strahlen klein zu halten und möglichst dafür zu sorgen, daß $\Delta$ nur durch die Bewegung des Körpers hervorgerufen wird. Wir erzielen dies am besten, wenn wir jeden der beiden interferierenden Lichtstrahlen seinen Weg durch je einen gleichen Körper, die zueinander entgegengesetzte Geschwindigkeiten $v_2$ haben, nehmen lassen (Fig. 2). Die Anzahl $\Delta_3$ der verschobenen Interferenzstreifen erhalten wir auf die Weise, daß wir in die Gleichung (11) einmal $v_1$, das andere Mal $v_1 - 2v_2$ eintragen und dann die Differenz bilden:

$$\left.\begin{aligned}\Delta_3 = \frac{l}{\lambda}\Big\{&f(v_Q) - \frac{v_1}{c}\left[f(v_Q) + v_Q f'(v_Q)\right] \\ &- \left(f(v_Q) - \frac{v_1 - 2v_2}{c}\left[f(v_Q) + v_Q f'(v_Q)\right]\right)\Big\} \\ = -\frac{2l}{\lambda}\,&\frac{v_2}{c}\left[f(v_Q) + v_Q f'(v_Q)\right].\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Die Gleichung (14) steht im Einklang mit den Versuchen von Zeeman[1]).

[1]) P. Zeeman, Proc. Amsterdam **22**, 516, 1920.

In der Fig. 3 ist noch eine Anordnung skizziert, welche dem klassischen Fizeauschen Versuch nahekommt. Sie unterscheidet sich jedoch von dem vorher betrachteten Versuch insofern, als bereits in der Zeit, in welcher der Lichtstrahl I die Länge $l$ durcheilt, ein Teil des Wassers durch das Rohr $R$ abgeflossen ist. Der Strahl wird infolgedessen nicht alle Dipole

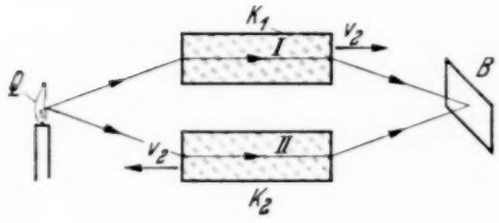


Fig. 2.

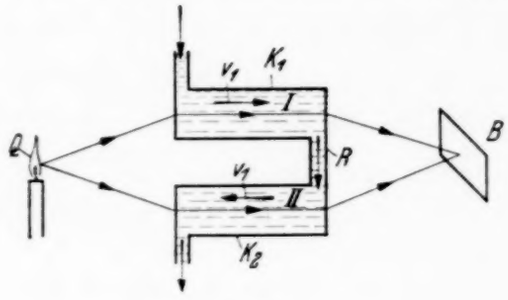


Fig. 3.

treffen, während dies bei einer unbeweglichen Wassersäule geschieht. Mit Rücksicht hierauf müßte die Länge $l$ in der Gleichung (13) um die kleine Strecke $s = v_1 t_0$ reduziert werden:

$$\Delta_4 = \frac{l - v_1 t_0}{\lambda} \left\{ f(v_Q) - \frac{v}{c} [f(v_Q) + v_Q f'(v_Q)] \right\}. \tag{15}$$

Aus den Gleichungen (1) und (4) ergibt sich, daß

$$t_0 \approx \frac{l}{c} [1 + f(v_Q)].$$

Verwenden wir diese Größe in der vorhergehenden Gleichung (15) und lassen wir die höheren Glieder von $v:c$ unberücksichtigt, so erhalten wir

$$\Delta_4 = \frac{l}{\lambda} f(v_Q) - \frac{l}{\lambda} \frac{v_1}{c} \{ f(v_Q) + [f v_Q]^2 \} - \frac{l}{\lambda} \frac{v}{c} \{ f(v_Q) + v_Q' f'(v_Q) \}. \tag{16}$$

Diese Gleichung hat nur dann Gültigkeit, wenn einer der beiden Lichtstrahlen, deren Interferenz wir beobachten, durch eine sich bewegende Wassersäule fällt. Haben wir jedoch zwei in entgegengesetzten Richtungen zueinander fließende Wassersäulen (Fig. 3), können wir zur Errechnung der Anzahl der verschobenen Interferenzstreifen ebenfalls von der Gleichung (16) ausgehen:

$$\begin{aligned} \Delta_5 = &\left( \frac{l}{\lambda} f(v_Q) - \frac{l}{\lambda} \frac{v_1}{c} \{ f(v_Q) + [f(v_Q)]^2 \} - \frac{l}{\lambda} \frac{v}{c} \{ f(v_Q) + v_Q f'(v_Q) \} \right) \\ &- \left( \frac{l}{\lambda} f(v_Q) + \frac{l}{\lambda} \frac{v_1}{c} \{ f(v_Q) + [f(v_Q)]^2 \} - \frac{l}{\lambda} \frac{v - 2v_1}{c} \{ f(v_Q + v_Q f'(v_Q) \} \right) \\ = &- \frac{2l}{\lambda} \frac{v_1}{c} \{ 2 f(v_Q) + [f(v_Q)]^2 + v_Q f'(v_Q) \}, \end{aligned} \tag{17}$$

die sich mit dem Fizeauschen Ergebnis deckt.

*Diskussion.* Die Grundlagen der Theorien von Fresnel, Einstein und dem Verfasser über die Mitführung des Lichtes durch bewegte Substanzen sind untereinander vollkommen verschieden.

*1.* Die Fresnelsche Auffassung: Ein mit der Geschwindigkeit $v$ im Weltäther bewegter Körper reißt den Äther mit sich mit einer Geschwindigkeit von

$$u = v\left(\frac{n^2 - 1}{n^2}\right), \tag{18}$$

wobei $u$ und $v$ sich auf den unbewegten Äther beziehen. Die Lichtgeschwindigkeit im Körper ist relativ zu dem Äther:

$$V_1 = \frac{c}{n} + v\left(\frac{n^2 - 1}{n^2}\right). \tag{19}$$

Eine Anordnung, wie sie in der Fig. 1 angedeutet ist, würde eine Verschiebung der Interferenzstreifen hervorrufen, wenn der Körper relativ zu dem Äther sich mit der Geschwindigkeit $v$ bewegt; also wäre dann:

$$\Delta = \frac{l}{\lambda}\,\frac{v}{c}\,(n - 1). \tag{20}$$

Die Geschwindigkeit der Quelle beeinflußt nach Fresnel die Geschwindigkeit des Lichtes nicht, und daher ist es fast gleichgültig, ob sich die Quelle relativ zum Körper bewegt oder nicht. Auch die Geschwindigkeit der Projektionsfläche $B$ ist ohne Bedeutung. Es kommt nur auf die Relativbewegung des Körpers gegenüber dem Äther an.

Hierzu sei bemerkt, daß ein Ätherwind nie bei den Interferenzerscheinungen beobachtet worden ist, obwohl $v$ wenigstens $\pm$ 30 km/sec werden kann.

Weiterhin muß noch angenommen werden, daß $u$ für einen und denselben Fall eindeutig sein muß. Andererseits jedoch ist $u$ eine Funktion von $n$ und somit für Körper, die eine Dispersion des Lichtes hervorrufen, nicht eindeutig, sondern von $\nu$ abhängig. Dieser Widerspruch, sowie die Tatsache, daß eine durch den Ätherwind hervorgerufene Verschiebung der Interferenzstreifen bisher noch nicht beobachtet worden ist, lassen die Fresnelsche Anschauung als zweifelhaft erscheinen.

*2. Das Einsteinsche Relativitätsprinzip.* Auch nach diesem Prinzip spielt die Geschwindigkeit der Quelle nur eine untergeordnete Rolle; es ist somit fast gleichgültig, ob eine Relativbewegung der Quelle gegenüber dem Körper stattfindet oder nicht. Es kommt lediglich auf die Relativbewegung des Beobachters (bzw. der photographischen Platte $B$) gegenüber dem Körper an.

Die Geschwindigkeit des Lichtes innerhalb des Körpers gegenüber einem Beobachter, der relativ zu dem Körper die Geschwindigkeit $v$ besitzt, wird erhalten durch die relativistische Addition der Geschwindigkeiten.

$$V_1 = \frac{\frac{c}{n} + v}{1 + \frac{v}{cn}} \approx \frac{c}{n} + v\left(\frac{n^2 - 1}{n^2}\right). \tag{21}$$

Die Gleichungen (19) und (21) ähneln sich, aber ihre Bedeutung ist vollkommen verschieden. Bei der Formel (19) bezieht sich $v$ auf den Weltäther, bei der Formel (21) jedoch bedeutet $v$ die Relativbewegung des Körpers zu der photographischen Platte, oder, was dasselbe ist, die Bewegung der Platte relativ zu dem Körper. Also würde man nach Fig. 1 eine Interferenzstreifenverschiebung auch dann erhalten, wenn die Quelle und der Körper relativ zueinander ruhen und nur der Beobachter $B$ (photographische Platte) sich gegenüber dem Körper bewegt. Man könnte auch mehrere photographische Platten gleichzeitig gegenüber dem Körper mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen und dabei Aufnahmen der Interferenzstreifen machen. Nach der Einsteinschen Theorie müßte dann auf jeder Platte ein anderes $\Delta$ wahrgenommen werden. Dieses ist sehr unwahrscheinlich.

*3. Die Auffassung des Verfassers.* Die Verschiebung der Interferenzstreifen kann nur durch die Relativbewegung der Lichtquelle gegenüber dem Körper entstehen. Die Bewegung des Beobachters (bzw. der photographischen Platte) hat keinen Einfluß auf die genannte Erscheinung.

## *Zusammenfassung.*

1. Unter Voraussetzung der Tatsache, daß die erzwungenen Schwingungen nur von der Frequenz der erregenden Kraft abhängen, kommen wir ohne jegliche zusätzliche Hypothese zu dem erfahrungsgemäß bekannten Mitführungskoeffizienten.

2. Es wurde gezeigt, daß die Verschiebung der Interferenzstreifen infolge der Relativbewegung der Lichtquelle gegenüber dem Körper hervorgerufen wird. Diese Verschiebung wird aber nicht durch die Bewegung des Körpers relativ zu dem Beobachter, wie es die Relativitätstheorie von Einstein verlangt, und ebenfalls nicht durch den Weltätherwind, wie es Fresnel annimmt, erzielt.

# Über ein Verfahren zur Messung kleiner und zeitlich rasch einander folgender Gasvolumina.

Von **Hermann Lorenz** in Bonn.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1936.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, um kleine Gasvolumina zu bestimmen, die im Abstande von Bruchteilen einer Sekunde in einem Rohr einander folgen. Die Bewegung, die eine besonders ausgebildete, sehr leichte Marke — „Hüpfer" — in einem Präzisionsglasrohr unter dem Einfluß eines solchen Vorganges macht, wird photographisch aufgenommen und mit bekannten Volumina gleicher Art geeicht. Es gelingt leicht, Volumina von 0,1 $cm^3$, die im 0,1 sec-Takt gefördert werden, mit einem Fehler von höchstens $\pm$ 0,01 $cm^3$ zu bestimmen, wenn Druck und Temperatur normal sind. Als Beispiel wird eine Registrieraufnahme der Einatmung einer weißen Maus während 22 sec und die zugehörige Eichaufnahme gebracht.

*§ 1. Aufgabe.* Zur Messung kleiner und kleinster Gasvolumina stehen viele Verfahren zur Verfügung, wenn es sich um ein abgeschlossenes System oder um eine kontinuierliche Strömung handelt. Werden jedoch einzelne Gasvolumina in schneller Folge gefördert, so macht die Trägheit der Meßgeräte bald große Schwierigkeiten. Ein Beispiel für die Förderung kleiner Gasvolumina im Takt von Bruchteilen einer Sekunde ist die Einatmung bei kleinen Versuchstieren (Meerschweinchen, Ratten, Mäusen). Für diesen biologischen Vorgang wurde ein Bestimmungsverfahren entwickelt, das wohl auch bei physikalischen Aufgaben von Nutzen ist. Man könnte physikalisch-chemische Reaktionen ins Auge fassen, bei denen in beliebiger, rascher Folge Gasvolumina zu- oder abgeführt werden, oder an Strömungsvorgänge denken, die mit oder ohne Absicht nicht kontinuierlich ablaufen.

Es wird im folgenden eine brauchbare Meßanordnung beschrieben und von einer Eichanordnung und dem zugehörigen Berechnungsverfahren berichtet, die beide den Vorzug großer Einfachheit besitzen. Ihre Leistung wird an Hand zweier Eichkurven gezeigt und besprochen und dann an dem erwähnten biologischen Vorgang bewiesen.

*§ 2. Meßanordnung.* Den Aufbau der Meßanordnung begleitete der Gedanke, die Folge der Gasvolumina (Luftvolumina) dadurch sichtbar zu machen, daß eine Marke in einem Glasrohre ruckweise vorrückt, wenn jene durch das Rohr strömen. Demzufolge wurde die Versuchsanordnung, d. h. der Kopf des Versuchstieres, mittels einer Maske[1]) an ein posaunen-

[1]) Über Einzelheiten und über Messungen von Atemvolumina berichtet W. Blume in seiner Arbeit: „Eine Methode zur Messung des Atemvolumens kleiner Versuchstiere", Arch. f. exper. Path. u. Pharm. **180**, 616—627, 1936.

artiges Rohrsystem angeschlossen, das Fig. 1 zeigt. Das Hauptstück bildet ein Präzisionsglasrohr, das die Firma Schott & Gen., Jena unter dem Namen „Jenaer KPG-Rohr" liefert. In ein solches Rohr wurde die Marke eingesetzt. Ihre Form (Fig. 3) wurde durch viele Versuche gefunden: Zwei

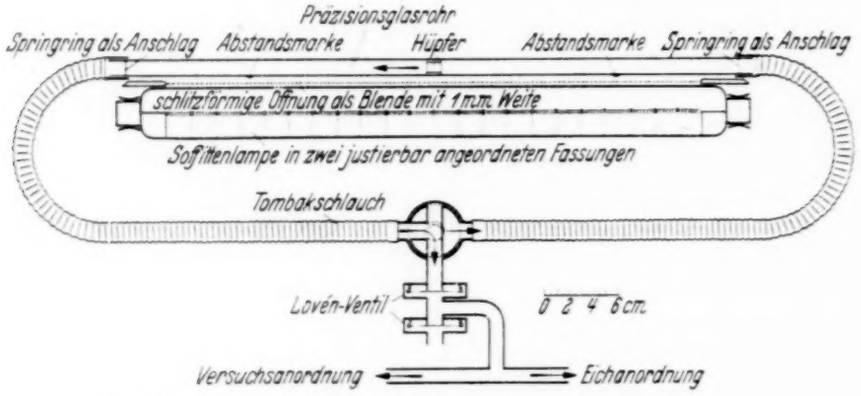



Fig. 1. Skizze der Meßanordnung, von oben betrachtet.

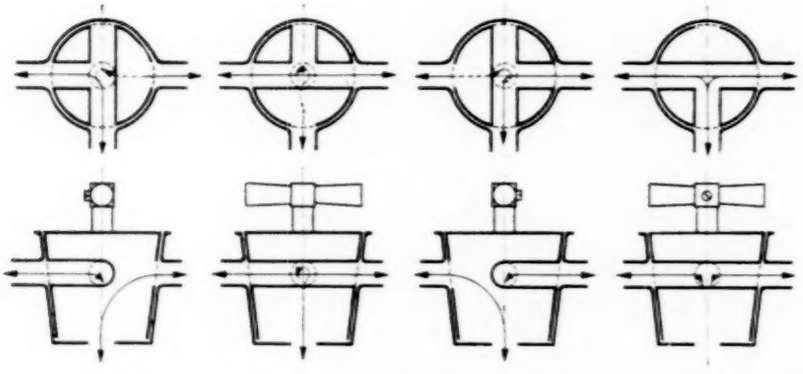


Fig. 2. Die vier Stellungen des in die Meßanordnung eingebauten Hahnes (vgl. Fig. 1) in je zwei zueinander senkrechten Schnitten.

Scheiben aus Aluminiumfolie, die sich so genau wie möglich dem lichten Rohrquerschnitt anpassen, sind mit Cellonlack an die Stirnseiten eines Röhrchens angeklebt, das aus demselben Werkstoff gemacht ist; das Gewicht der Marke beträgt rund 0,01 g, die Stärke der Folie 8 $\mu$[1]). Die Marke, die wohl treffend mit „Hüpfer" bezeichnet wurde, kann auch aus Edelmetallfolie gefertigt werden, wenn das die Natur des Gases erfordert.

---

Die Ansprüche, die vom physiologischen Standpunkt aus an das Verfahren zu stellen sind, werden kritisch behandelt.

[1]) Die Firma Rheinische Blattmetall A. G. in Grevenbroich (Niederrhein) stellte in großem Entgegenkommen alle möglichen Sorten Aluminiumfolie zur Verfügung. Der „Hüpfer" wurde mit eigens dafür hergestellten Werkzeugen angefertigt. Mit dieser Arbeit und mit dem Bau der später erwähnten „Klappe" gab sich der Feinmechaniker des Bonner Physikalischen Instituts, Univ.-Werkmeister Ed. Günther, besondere Mühe. Der Verf. ist Herrn Günther für seinen freundlichen Beistand durch Rat und Tat auch bei anderen Gelegenheiten zu unwandelbarem Danke verpflichtet.

Erprobt wurden Präzisionsglasrohre mit lichten Weiten von 11,28 $\pm$ 0,01 mm und von 5,01 $\pm$ 0,01 mm, was einem Volumen von 1 $cm^3$ und von 0,2 $cm^3$ auf eine Rohrlänge von 1 cm entspricht. Als gesamte Rohrlänge wurden rund 50 cm gewählt. Um die Bewegungsrichtung des „Hüpfers" umzukehren, wurde ein besonderer Hahn entworfen. Fig. 2 zeigt der vollständigen Deutlichkeit wegen in je zwei zueinander senkrechten Schnitten



Fig. 3. Ansicht der Marke („Hüpfer") aus Aluminiumfolie in natürlicher Größe.

(Diese Marke spielt in einem Normalrohr, bei dem einer Rohrlänge von 1 cm ein Volumen von 1 $cm^3$ entspricht.)

die einzelnen Hahnstellungen: die Wege, die gewählt werden können, sind durch Pfeile gekennzeichnet. Das Gas (Luft) strömt jedesmal durch die Bodenöffnung des Hahnmantels in das Rohrsystem. Bei der vorliegenden biologischen Aufgabe trat die Luft durch ein Lovén-Ventil[1]) in die Versuchs- oder in die Eichanordnung über. Das Ventil hatte den Zweck, die vom Versuchstier ausgeatmete Luft von der Meßanordnung fernzuhalten. Wie es gebaut ist, geht aus Fig. 1 hervor; Condom-Gummimembranen mit Löchern besorgten die Gleichrichtung.

Um die Bewegung des „Hüpfers" ausmessen und dabei bequem mit dem Auge verfolgen zu können, ist unter dem Glasrohr eine Skale mit Spiegelzahlen und über ihm ein rechteckiger Spiegel so angeordnet, daß Skale und „Hüpfer" als Spiegelbild bei einer Blickrichtung betrachtet werden, die wenig gegen die Waagerechte geneigt ist. Zur photographischen Aufnahme beleuchtet eine große Soffittenlampe (Osram-Linestra-Röhre von 82 Watt) eine 44 cm lange, 1 mm weite Schlitzöffnung, die längs des Glasrohres verläuft; das Streulicht der Lampe ist abgeschirmt und die von ihr entwickelte Wärme durch eine doppelte Zwischenwand vom Präzisionsglasrohr so gut wie ferngehalten. Eine stark abgeblendete achromatische Linse, deren Brennweite etwa 15 cm beträgt, bildet den Schlitz durch das Glasrohr — seine Achse — hindurch auf photographisches Papier 1:4 verkleinert ab. Im Bild des Schlitzes erscheint der „Hüpfer" als kleiner, rechteckiger Schatten. Außerdem werden noch zwei Abstandsmarken (siehe Fig. 1) zur rechnerischen Auswertung mit aufgenommen.

---

[1]) Siehe R. Tigerstedt, Handb. d. physiol. Methodik, I. Bd., 3. Abt., S. 82/83. Leipzig 1911. Das Ventil ist schon im Jahre 1872 angegeben worden.

Das Photopapier ist Agfa-Registrierpapier und wird auf die Trommel einer Registrieranordnung gespannt, die ein Motor mit einem Vorwiderstand in Barkhausen-Schaltung[1]) über eine große Untersetzung antr ibt. Rechts und links von dem strichförmigen Schlitzbild werden Zeit- und Lichtmarken aufgedruckt. Der Zeitschreiber ist ein graphisches Chronometer nach Jaquet, wie ihn die Firma E. Zimmermann, Leipzig-Berlin, baut: Ein kleines Uhrwerk betätigt einen Schreibhebel in einem $^1/_5$ sec-Takt. In diesem Takt läßt hier der s hwingende Hebel ein kurzes, schmales Lichtband aufblitzen, das nach dem einen Ende hin spitz ausläuft und mit Hilfe eines Lämpchens mit geradem Faden und zweier Blenden erzeugt wird, die einzelnen Lichtblitze schwärzen das ablaufende Photopapier. Die Lichtmarken druckt ein „Lichtmarkendrucker", zwei nebeneinander angeordnete winzige Medizinlampen, die an Vorrichtungen angeschlossen sind, die mit der Eichanordnung beschrieben werden.

*§ 3. Eichanordnung.* Die Bewegung des „Hüpfers" im Präzisionsglasrohre muß natürlich geeicht werden. Es ist zu erwarten, daß von einer Strecke, die der „Hüpfer" beim Ansaugen eines bekannten Gasvolumens vorrückt, nicht ohne weiteres auf dieses Volumen geschlossen werden darf, und umgekehrt. Hüpfweite und Hüpfdauer sind nämlich gleichzeitig zu berücksichtigen, wenn der gemessene Wert mit dem aus einer Eichung berechneten verglichen wird. Man muß darum zunächst ermitteln, in welcher Zeit das einzelne Gasvolumen gefördert wird. Im vorliegenden Falle lagen diese Zeiten zwischen 0,1 und 0,4 sec. Bei dem Plan des Eichverfahrens fand nun die Tatsache Verwertung, daß Gase in ein Gefäß mit praktisch konstanter Geschwindigkeit — Sauggeschwindigkeit — einströmen, wenn in ihm ein Unterdruck von weniger als 200 mm Q.-S. herrscht[2]), was für das hier gewählte Meßgefäß bestätigt wurde. Ein solcher Luftstrom sollte dann im Takt der erwähnten Zeiten durch eine „Klappe" unterbrochen werden. Die einzelnen Volumina würden sich durch Multiplikation der Sauggeschwindigkeit mit der Öffnungszeit der „Klappe" ergeben.

Das Schema der Eichanordnung zeigt Fig. 4. Das Gas (Luft) strömt aus der Meßanordnung in die umlaufende „Klappe", von da durch ein Nadelventil, das die Sauggeschwindigkeit regelt, in ein Meßgefäß passender Größe mit angeschlossenem Manometer, das einen Meßbereich von 0 bis

[1]) Siehe H. Barkhausen, Phys. ZS. **13**, 1131, 1912. — [2]) Diesen Hinweis verdankt der Verf. der Firma Arthur Pfeiffer in Wetzlar, die die Untersuchung in großzügiger Hilfsbereitschaft dadurch förderte, daß sie dem Verf. eine ihrer Pharmapumpen lieh, die für das dauernde Leerpumpen des Meßgefäßes gewünscht wurde und sich dabei bestens bewährte.

760 mm Q.-S. besitzt. Die „Klappe“ (vgl. Fig. 5) soll eingehender beschrieben werden. In einem konisch ausgebohrten Körper mit einer Seiten- und einer Bodenöffnung läuft ein Küken um, auf das ein Deckel fest verschraubt ist, der auf dem Rande des Körpers so aufliegt, daß das Küken gerade passend in seinem Mantel sitzt. Diese Maßnahme soll ein „Festfressen“ des Kükens verhindern, was bei der Höchstzahl der Umdrehungen von 250 in der Minute leicht vorkommen kann. Die laufenden Flächen werden mit weichem Gummifett eingeschmiert, auf das weiße Vaseline mit dem Finger gestrichen wird. Beide Vorkehrungen gewährleisten einen guten Umlauf. Das Küken besteht aus zwei Teilen, die gegeneinander meßbar versetzt werden können, wie Fig. 5 wohl genügend verdeutlicht. Auf diese Weise läßt sich die Öffnungszeit zur Schließungszeit im Ver-

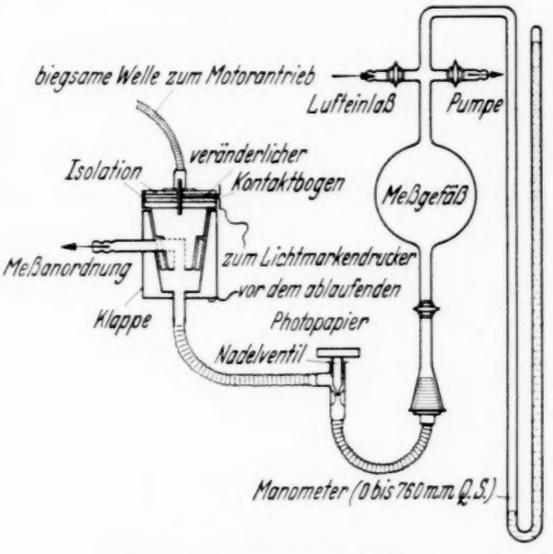



Fig. 4. Schema der Eichanordnung.



Fig. 5. Ansicht des Kükens der „Klappe“, das vollständig zusammengesetzt (links) und in seine beiden Teile zerlegt (Mitte und rechts) ist.

hältnis 1:1 bis 1:15, d. h. in weitem Spielraum verändern; hier wurde nur das Verhältnis 1:1 benutzt. Die im rechten Winkel verlaufende Bohrung ist 6 mm weit. Das Küken wird durch einen Motor von $^1/_8$ PS angetrieben. Der Motor wird für eine weite Regelung in der schon genannten Barkhausen-Schaltung verwandt, eine Untersetzung — hier 1:6 — gibt dabei den richtigen Meßbereich. Auf dem Kükendeckel ist ein elektrischer Kontakt angebracht, der aus einzelnen Lamellen zusammengesetzt ist. Auf dem Kontakt schleift eine Neusilberfeder, die am Hahnkörper isoliert befestigt und mit einer Anschlußklemme versehen ist. Die Länge des

Kontaktbogens richtet sich jeweils nach der Öffnung des Kükens. Der Kontakt ist mit dem Hahnkörper, der auch eine Klemme besitzt, leitend verbunden, wenn das Küken nach dem Einlaufen leicht angetrieben wird, und in den elektrischen Kreis eines der Lämpchen des am Ende von § 2 erwähnten „Lichtmarkendruckers" eingeschaltet. Das Lämpchen druckt beim Betrieb der „Klappe" Marken auf das Photopapier, deren Länge die Öffnungszeit der „Klappe" angibt.

*§ 4. Verfahren der Berechnung.* Bei der Berechnung zur Eichung wurde von dem Gesetz ausgegangen, das der Bestimmung der Sauggeschwindigkeit einer Pumpe[1]) zugrunde liegt. Da hier der Vorgang umgekehrt verläuft, so lautet das Gesetz für den Druckanstieg im Meßgefäß in ententsprechender Abänderung:

$$\frac{\mathrm{d}\,p}{\mathrm{d}\,t} = k\,(p_0 - p).$$

$p_0$ = Atmosphärendruck, $p$ = jeweiliger Druck im Meßgefäß. Da der Druckanstieg selbstverständlich dem Volumen des Meßgefäßes umgekehrt proportional ist, so kann man schreiben:

$$\frac{\mathrm{d}\,p}{\mathrm{d}\,t} = \frac{-S}{V}\,(p_0 - p).$$

Die Größe $S$ muß dabei die Dimension cm³/sec haben und ist die Sauggeschwindigkeit, die, wie schon auseinandergesetzt, konstant ist, wenn der Druck im Meßgefäß unter 200 mm Q.-S. bleibt. Sie soll ein negatives Vorzeichen im Unterschiede zur entgegengesetzt gerichteten Sauggeschwindigkeit einer Pumpe bekommen. Bei der Integration erhält man für das Druckintervall $p_1 \to p_2$ als Gleichung für $S$:

$$S = \frac{V}{t}\ \mathrm{lg\ nat}\ \frac{p_0 - p_1}{p_0 - p_2},$$

wobei $t$ die Zeit bedeutet, in der der Druck von $p_1$ auf $p_2$ ansteigt, und „Meßzeit" heißen soll.

Da der Drucksprung vom Atmosphärendruck zum Unterdruck im Meßgefäß im Nadelventil liegt, so ist das Meßvolumen $V$ von da bis zur einen Quecksilberkuppe des Manometers zu nehmen. Als Ausgangsdruck wurde jedesmal 95 mm Q.-S. gewählt, als Druckzunahme 10 bis 40 mm Q.-S. Dabei schwankte das mittlere Meßvolumen $V$ zwischen 661,2 und 661,5 cm³.

[1]) Vgl. W. Gaede, Handb. d. Exper.-Phys. Bd. 4, 3. Teil, S. 458. Leipzig 1930.

Die Meßzeit $t$ wird auf dem photographischen Papier festgehalten, indem während des Druckanstieges $p_1 \rightarrow p_2$ das zweite Lämpchen des „Lichtmarkendruckers" mit einem Druckschalter eingeschaltet wird.

Auf einen wichtigen Punkt muß besonders hingewiesen werden. Es wäre angenehm, wenn Nadelventil und „Klappe" vereinigt werden könnten. Das ist aber bei der vorliegenden Ausführung der „Klappe" nicht möglich,

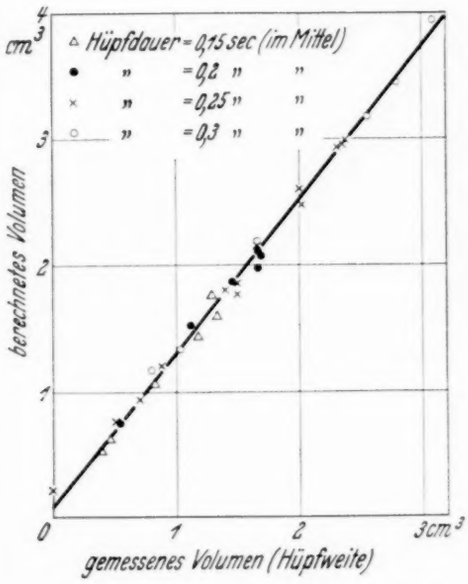



Fig. 6. Eichkurve für den Meßbereich: 1 bis 4 cm³.
Lichte Rohrweite: 11,28 ± 0,01 mm: 1 cm entspricht 1 cm³.

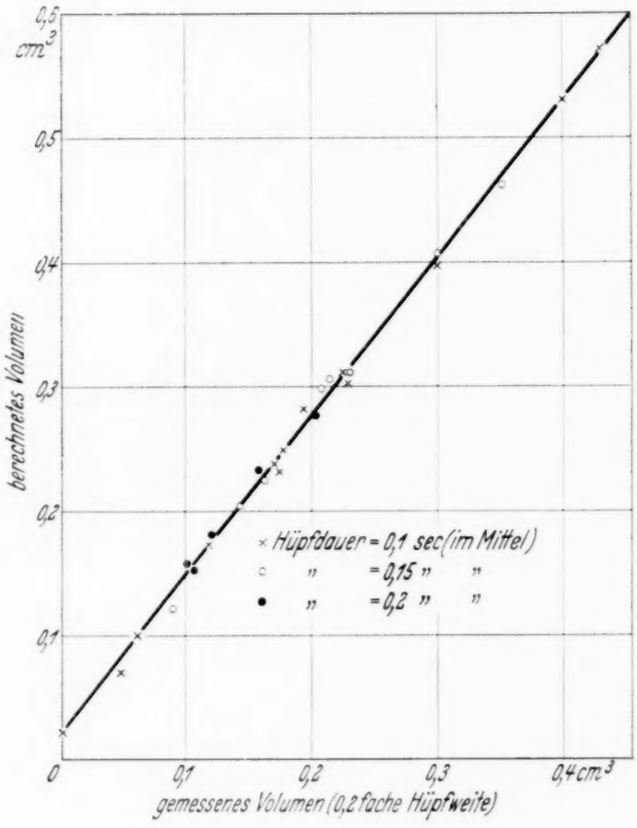



Fig. 7. Eichkurve für den Meßbereich: 0,1 bis 0,6 cm³.
Lichte Rohrweite: 5,01 ± 0,01 mm; 1 cm entspricht 0,2 cm³.

das Küken würde mit einer dem Atmosphärendruck äquivalenten Kraft gegen den Hahnkörper gepreßt. Infolgedessen strömt die Luft ununterbrochen in das Meßgefäß, bei geschlossener „Klappe" aus dem Verbindungsschlauch zwischen ihr und dem Nadelventil allein. Die Sauggeschwindigkeit blieb jedoch bei dieser Untersuchung konstant: Das Volumen der Verbindung betrug mehr als 75 cm³, und darum konnte der Druck in ihr nur auf 720 mm Q.-S. sinken, da nicht mehr als 4 cm³ abgesaugt wurden. Für andere Fälle ist das Volumen der Verbindung bedeutend zu vergrößern. Öffnet sich die „Klappe", so hebt sich die Druckdifferenz augenblicklich auf Kosten des Gases in der Meßanordnung wieder auf: der Ausgleich wird durch einen

Wattepfropfen an passender Stelle gemildert[1]). Der „Hüpfer" rückt entsprechend vorwärts und gleichzeitig weiter. Die Zeit, in der er sich bewegt, ist die Hüpfdauer. Bei der Berechnung des zugehörigen Volumens ist also die Sauggeschwindigkeit mit der *ganzen* Umlaufszeit der „Klappe" zu multiplizieren. Die Berechtigung dazu ergab sich auch aus der Feststellung, daß

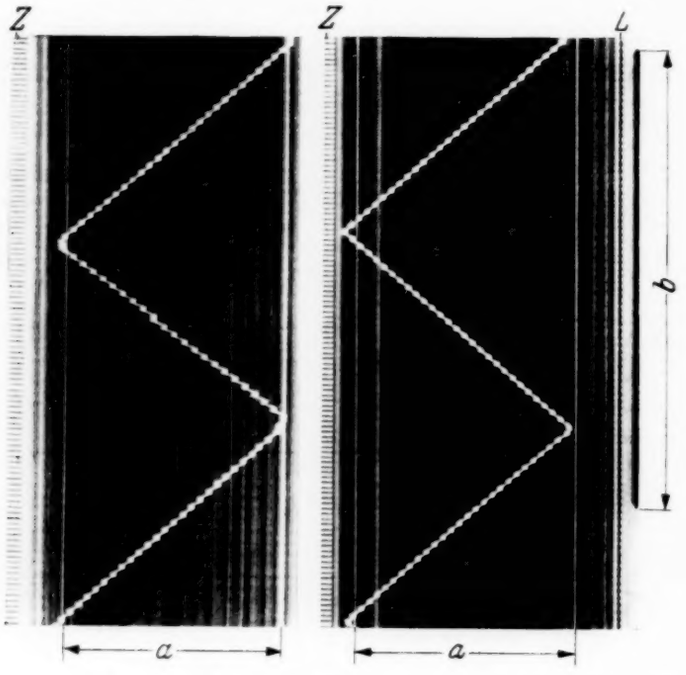



Fig. 8. Fortlaufende Aufzeichnung des von einer weißen Maus eingeatmeten Luftvolumens (links) und eine dazu passende Eichung (rechts).
Das ruckweise Vorrücken des „Hüpfers" in einem Präzisionsglasrohr, durch das in beiden Fällen die Luft angesaugt wird, ist photographisch registriert.
$Z$ = Zeitmarken im Abstande von 0,2 sec.
$a$ = eine Rohrlänge von 30 cm oder ein Volumen von 6 cm³.
$L$ = Lichtmarken zur Bestimmung der Zeit, die zur einzelnen Hüpfweite der Marke gehört.
$b$ = Lichtsignal zur Berechnung der Sauggeschwindigkeit (cm³/sec) aus einer Druckzunahme, die in dem Meßgefäß mit Unterdruck in einer bestimmten Zeit erfolgt. $b$ gibt diese Meßzeit an.

bei gleicher Sauggeschwindigkeit die treppenförmige Registrierkurve einer ruckartigen Bewegung des „Hüpfers" dieselbe Neigung besaß wie die Gerade der gleichmäßigen Bewegung, wenn die „Klappe" dauernd geöffnet war. Demgemäß erfolgt die Bestimmung der Sauggeschwindigkeit und damit des geförderten Volumens in jedem Falle richtig, ob nun die „Klappe" in Betrieb ist oder nicht.

Als Fig. 6 und 7 sollen zwei Eichkurven gebracht werden, die unter den behandelten Voraussetzungen aufgenommen sind. Wie man sieht,

[1]) Ohne den Pfropfen führt der Hüpfer am Ende seiner Laufstrecke gewöhnlich Schwingungen aus. Jedoch zeigten eingehende Versuche, daß die Hüpfweite, die auf dem Photogramm ausgemessen wird, dadurch nicht geändert wird. Die Amplitude der Schwingungen ist sehr klein, die Dämpfung stark.

streuen die Meßpunkte nicht erheblich, so daß der Einfluß der Hüpfdauer nicht berücksichtigt zu werden braucht. Mit Absicht wird darauf verzichtet, Fehlerbetrachtungen anzustellen, da nur eine weitere Häufung der Meßpunkte den Mittelwert gewinnen läßt. Die graphisch ermittelte Meßgenauigkeit beträgt bei Fig. 6 $\pm$ 0,1 cm³ und bei Fig. 7 $\pm$ 0,01 cm³, was gewiß für die Brauchbarkeit des Verfahrens spricht. Das Ergebnis der graphischen Auswertung läßt sich in einfache Gleichungen kleiden.

*§ 5. Beispiel.* Als Anwendungsbeispiel werden in Fig. 8 endlich die Registrieraufnahme der Einatmung einer weißen Maus und eine dazu passende Eichkurve wiedergegeben. Die Unterschrift zu Fig. 8 gibt die notwendigen Erklärungen. Die Auswertung führt zu folgendem Ergebnis: Die Sauggeschwindigkeit $S$ beträgt 1,2 cm³/sec, die Dauer der Einatmung 0,12 sec, das zugehörige Atemvolumen 0,3 cm³. Dabei ist die künstliche Nachahmung weitgehend gelungen.

Die Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1934 bis Oktober 1935 gemeinsam mit Prof. W. Blume, dem Oberassistenten des Bonner Pharmakologischen Instituts, ausgeführt, wobei der Verfasser das Eichverfahren selbständig entwickelte. Der Direktor des Pharmakologischen Instituts, Prof. H. Fühner, förderte die Untersuchung hochherzig mit Institutsmitteln, der Kurator der Universität und das Reichswissenschaftsministerium unterstützten sie durch Bewilligung eines Stipendiums an den Verfasser. Der Verfasser dankt außerdem Prof. H. Konen, Bad Godesberg, und Prof. R. W. Pohl, Göttingen, herzlich für ihren lebhaften Anteil und für manche Hinweise.

*Bonn*, Physikalisches Institut der Universität.

# Koordinatenfreie Herleitung des wellenmechanischen Schwerpunktsatzes.

Von **H. Hermann** in Tübingen[1]).

(Eingegangen am 24. März 1936.)

Der Schwerpunktsatz beruht auf Umformung der Gleichung für die zeitliche Ableitung des Impulses; in Sommerfelds Schreibweise ($V$ potentielle Energie, $u$ Wellenfunktion, $\mathrm{d}\tau$ Raumelement)

$$\dot{p} = \int V\,(u\,\nabla\,u^{\cdot\cdot} + u^{\cdot\cdot}\,\nabla\,u)\,\mathrm{d}\tau - \hbar^2 \int (\Delta\,u\,\nabla\,u^{\cdot\cdot} + \Delta\,u^{\cdot\cdot}\,\nabla\,u)\,\mathrm{d}\tau$$

Wegen des Verschwindens der fernen Randwerte der Wellenfunktionen wird das erste Integral nach teilweiser Integration zu $-\int u\,u^{\cdot\cdot}\,\nabla\,V\,\mathrm{d}\tau$; das zweite verschwindet bei derselben Behandlung ganz, weil es räumliches Integral eines Traktors (Emdes Bezeichnung einer Tensordivergenz) ist; es wird

$$\dot{p} = -\int u\,u^{\cdot\cdot}\,\nabla\,V\,\mathrm{d}\tau - \hbar^2 \int \nabla\,\{\overline{\nabla\,u}\cdot\overline{\nabla\,u^{\cdot\cdot}} + \overline{\nabla\,u^{\cdot\cdot}}\cdot\overline{\nabla\,u} - \overline{\nabla\,u}\,\overline{\nabla\,u^{\cdot\cdot}}\}\,\mathrm{d}\tau.$$

Zum Beweis der Richtigkeit dieser Umformung kehrt man (mit Hilfe der Nummern 122, 109, 147 des Formelheftes zu Spielrein, Lehrbuch der Vektorrechnung, 2. Aufl.) zum Anfangsausdruck zurück. Somit ist

$$\dot{p} = -\int u\,u^{\cdot\cdot}\,\nabla\,V\,\mathrm{d}\tau,$$

d. h. der Schwerpunkt folgt der gemittelten Wirkung der Kräftefunktion des Feldes[2]).

---

[1]) Die am Schluß der Abhandlung des Verfassers über den Pauli-Operator ZS. f. Phys. **97**, 668, 1935 angekündigte Wiedergabe obiger Notiz an anderer Stelle kam nicht heraus. — Auf derselben Seite ist in Zeile 16 statt des letzten Gliedes zu lesen $\mathfrak{r}\cdot\mathfrak{r}\overline{\nabla\cdot\nabla\,u}$. — [2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallehre. Wellenmech. Ergänzungsband. S. 289, Braunschweig 1929.

# Über den Stark-Effekt am Neon.

Bemerkung zu einer gleichnamigen Mitteilung von W. Steubing und H. Kindler.

Von **Nils Ryde** in Lund.

(Eingegangen am 4. April 1936.)

Unter obenstehendem Titel haben Steubing und Kindler[1]) kürzlich in dieser Zeitschrift über eine Untersuchung berichtet, bei der sie Stark-Effektmessungen am Neon unter Verwendung der Starkschen Kanalstrahlmethode ausgeführt haben. Da die Resultate ihrer Untersuchung mit den Ergebnissen meiner früheren Arbeiten über den Stark-Effekt des Neons[2]) teilweise in Übereinstimmung sind, teilweise aber im Widerspruch stehen, habe ich es nötig gefunden, einige Bemerkungen zu machen. Meine Arbeiten auf dem betreffenden Gebiet scheinen den Herren Steubing und Kindler entgangen zu sein.

Steubing und Kindler arbeiteten mit wesentlich kleinerer Dispersion als ich und teilten nur Messungen bei ziemlich niedrigen Feldstärken mit. Sie untersuchten einige Linien bei der Feldstärke 48 kV/cm und einige andere Linien bei 72 kV/cm. Bei der höheren Feldstärke bringen die Autoren Messungen an der Gruppe $2\,p_{10} - 6\,q$, wo sie die Verschiebungen von sieben Linien berechnet haben. Alle diese Linien sind früher von mir bei einer Reihe von Feldstärken von 0 bis etwa 130 kV/cm gemessen. Innerhalb der Genauigkeit, die man nach ihren Angaben zu erwarten hat, stimmen die Verschiebungen ziemlich gut mit meinen Messungen überein. Doch scheint die von Steubing und Kindler angegebene Feldstärke etwas zu klein zu sein. Es ist schwierig zu beurteilen, wodurch dies verursacht sein kann, da die Autoren keine Angaben gemacht haben, in welcher Weise sie die Feldstärke maßen. Die Zahl der Linien innerhalb dieser Gruppe und die Zahl der beobachteten Linienkomponenten sind kleiner als die von mir untersuchten. Bei den Kombinationslinien haben die Autoren durch Extrapolation auf die Feldstärke Null die Verschiebungen berechnet. In meiner späteren Arbeit habe ich wegen der Ungenauigkeit dieser Extrapolation darauf verzichtet und nur die Größe der betreffenden Bergmann-Terme bei ver-

---

[1]) W. Steubing u. H. Kindler, ZS. f. Phys. **99**, 103, 1936. — [2]) N. Ryde, ebenda **59**, 836, 1930; **71**, 124, 1931; Zur Kenntnis des Einflusses elektrischer Felder auf die Lichtemission der Edelgasatome. Dissertation Lund 1934 (referiert in Phys. Ber. **15**, 1255, 1934).

schiedenen Feldstärken angegeben. Wenn die Größe dieser Terme bei der Feldstärke Null bekannt wird[1]), können die genauen Verschiebungen danach berechnet werden.

Steubing und Kindler konnten feststellen, daß bei der Gruppe $2\,p_{10} - 7\,q$ auch violette „Komponenten" auftreten, die sie jedoch nicht messen konnten. Von solchen, im Felde neu erscheinenden Linien ist in dieser Gruppe eine violettverschobene Linie, $2\,p_{10} - 7\,h$, schon in meiner ältesten Arbeit über Neon angegeben und identifiziert worden[2]). In meiner Dissertation sind zwei der betreffenden Linien gemessen ($2\,p_{10} - 7\,h$ und $2\,p_{10} - 7\,p_{10}$).

Bei der Gruppe $2\,p_{10} - 8\,q$, die früher nicht ausgemessen ist, beobachteten die Autoren acht Linien bei einer Feldstärke von 48 kV/cm. Sie konnten aber diese Linien nicht identifizieren. Bei einer Linie, von der die Autoren vermuteten, daß sie mit der $2\,p_{10} - 8\,s_5$-Linie zu identifizieren ist, beobachteten sie eine $s$-Komponente und eine mehr als doppelt so weit verschobene $p$-Komponente. Die angegebenen Verschiebungen sind, in Wellenzahlen gemessen — 31 bzw. — 69 $cm^{-1}$. Eine so große Aufspaltung ist ziemlich unwahrscheinlich, da, wie sowohl Foster und Rowles[3]) als ich festgestellt haben, die Aufspaltung der $s$-Terme des Neons sehr gering ist. Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, habe ich eine Nachprüfung meiner Aufnahmen unternommen. Zunächst studierte ich dabei die Linie $2\,p_9 - 8\,s_5$. Diese Linie habe ich früher nur bei der Feldstärke 39,3 kV/cm gemessen ($\Delta\nu = -17{,}7$ $cm^{-1}$ und $-18{,}8$ $cm^{-1}$ für die $s$- bzw. für die $p$-Komponente), da die Linie, wie dies auch mit der Linie $2\,p_{10} - 7\,s_5$ der Fall ist, bei höheren Feldstärken sehr viel an Intensität abfällt. An einer Platte, die früher nicht ausgemessen worden ist und die eine maximale Feldstärke von 55,8 kV/cm repräsentiert, konnte ich die Linie noch messen. Dabei wurde eine Verschiebung von etwa — 44 $cm^{-1}$ für die $p$-Komponente und eine etwa gleich große Verschiebung für die $s$-Komponente erhalten. Eine größere Aufspaltung konnte also nicht beobachtet werden. Die Verschiebung der $s$-Komponente der Linie $2\,p_{10} - 8\,s_5$, — 31 $cm^{-1}$, die Steubing und Kindler beobachtet haben, steht damit gut in Übereinstimmung. Die Linie $2\,p_{10} - 8\,s_5$ habe ich früher wegen ihrer kleinen Intensität, besonders bei höheren Feldstärken, nicht gemessen. Bei Untersuchung von mehreren Aufnahmen beobachtete ich nur eine $s$- und eine $p$-Komponente von etwa derselben Verschiebung, die mit derjenigen übereinstimmt, die

[1]) Eine diesbezügliche Untersuchung ist im Gange. — [2]) N. Ryde, ZS. f. Phys. **59**, 836, 1930 (siehe Fig. 3, S. 845 in dieser Arbeit). — [3]) J. S. Foster u. W. Rowles, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 80, 1929.

aus der obenerwähnten Verschiebung der $2\,p_9 - 8\,s_5$-Linie berechnet werden kann. Die von Steubing und Kindler angegebene $s$-Komponente ist also der $2\,p_{10} - 8\,s_5$-Linie zuzuschreiben, während die $p$-Komponente, die nach den Autoren eine größere Intensität hat, wahrscheinlich anderen Ursprungs ist.

An der Linie $2\,p_{10} - 7\,s_2$ haben Steubing und Kindler eine Verschiebung des $7\,s_2$-Terms berechnet, die sehr viel größer ist als die von mir aus der Linie $2\,p_4 - 7\,s_2$ berechnete. Beim Studium meiner Aufnahmen habe ich keine so stark verschobene Linienkomponenten beobachten können. Auch in diesem Falle dürfte die von den Autoren angegebene Linie anderen Ursprungs sein.

*Lund,* März 1936, Physikalisches Institut.

---

## Erwiderung auf vorstehende Bemerkung des Herrn Nils Ryde.

Von **W. Steubing** und **H. Kindler** in Breslau.

(Eingegangen am 7. Mai 1936.)

Es ist richtig, daß uns die Arbeit des Herrn Ryde, „Über Serien von Kombinationslinien im Neonspektrum" entgangen ist, was wir mit Bedauern feststellen, während die zweitgenannte Arbeit sich mit Linien eines ganz anderen Spektralgebietes befaßt. Um so erfreulicher erscheint es uns, daß unsere mit kleinerer Dispersion ausgeführte Untersuchung, soweit sie sich mit den Messungen des Herrn Ryde berührt, im wesentlichen mit seinen Messungen übereinstimmende Resultate ergeben hat. Die bemängelte Angabe der Feldstärkenmessung können wir dahin ergänzen, daß wir mit einem sorgfältig geeichten Starke-Schröderschen Hochspannungsvoltmeter gearbeitet haben, das schon bei früheren Präzisionsmessungen am Stark-Effekt mit bestem Erfolg verwendet worden ist. Der Feldabstand war, wie angegeben, nach der Starkschen Methode definiert, durch Quarzisolation gesichert und optisch bestimmt. Wir halten daher unsere Feldstärkenangabe für zuverlässig. Hinsichtlich der genannten Abweichungen von unserer Arbeit werden wir die Ergebnisse der in Gang befindlichen Untersuchung des Verfassers abwarten, da wir zur Zeit mit anderen Arbeiten beschäftigt sind.

*Breslau,* Physikalisches Institut, Mai 1936.

# Autorenregister.


Akulov, N. Zur Quantentheorie der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungskurve. S. 197.

Askhedkar, D. Y. s. Thatte V. N.

Barnóthy, J. und Forró, M. Meteorologisch-magnetische Einflüsse auf die Ultrastrahlungsintensität aus Dauerregistrierungen mit Koinzidenzanordnungen. I. S. 742.

Barwich, H. Die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf. S. 166.

Bay, Z. Über eine Methode zur mechanischen Vergrößerung von kleinen Bewegungen. Anwendung auf Niederfrequenzoszillographen. S. 253.

Belwe, E. Untersuchungen von Aluminiumoxyden mittels Elektroneninterferenzen. S. 192.

Bergmann, Ludwig und Hänsler, Joachim. Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern. S. 50.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Beutler, H. und Jünger, H.-O. Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. III. Die Autoionisierung im Term $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ des $H_2$ und ihre Auswahlgesetze. Bestimmung der Ionisierungsenergie des $H_2$. S. 80.

Bhatnagar, S. S., Nevgi, M. B. und Mathur, R. N. Über den Einfluß der Polynerisation auf die diamagnetische Suszeptibilität. S. 141.

Boas, W. und Schmid, E. Zur Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität. S. 463.

Borgnis, F. Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. I. S. 117.

— Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. II. S. 478.

Bothe, W. Kernspektren einiger leichter Atome. S. 273.

Brunner, Roland. Zur Ableitung des Nernstschen Theorems. S. 584.

Dolch, H. Zur Theorie der leichtesten Kerne. S. 401.

Droste, G. Frh. von. Über die Anzahl der Ausschläge eines Zählrohres bei Bestrahlung mit $\gamma$-Strahlen verschiedener Wellenlänge. S. 529.

Durau, F. und Tschoepe, G. Über Herstellung und Ausmessung von Adsorbensoberflächen. S. 145.

Edlén, Bengt. NaI-ähnliche Spektren der Elemente Kalium bis Kupfer, K IX — Cu XIX. S. 621.

— Die optischen $L$-Spektren des Chlors, Cl VIII, Cl IX, Cl X und Cl XI. S. 726.

Ehmert, Alfred und Trost, Adolf. Eine neue Methode zur Registrierung von Zählrohrkoinzidenzen, Diskussion und Messung der bei Koinzidenzzählungen zu berücksichtigenden Korrekturen. S. 553.

Fischer, J. Neuere Fragen und Anschauungen über Dimensionen, Einheiten und Maßsysteme der elektromagnetischen Größen. S. 360.

Fleischmann, R. Ausbeute bei $\gamma$-Strahlerzeugung durch Neutronen, mit einem Anhang: Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen. S. 307.

— und Gentner, W. Zur Wellenlängenabhängigkeit des Kernphotoeffekts an Beryllium. S. 440.

Forró, M. s. Barnóthy, J.

Franz, W. Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effekts. S. 267.

Fu, Cheng Yi s. Huang, Tzu Ching.

Funke, G. W. und Grundström, B. Das $C$-System des Bariumhydrids. S. 293.

Gentner, W. Die Größe der Streu- und Sekundärstrahlung harter $\gamma$-Strahlen. S. 445.

— s. Fleischmann, R.

Gerö, L. Über $A\,{}^1\Pi \rightarrow X\,{}^1\Sigma$- (IV. Pos.) Kohlenoxydbanden. II. S. 374.

Gombás, Paul. Zur Theorie der metallischen Bindung. II. S. 599.

Goos, F. Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen dünner Silberschichten von Ultrarot bis Ultraviolett. S. 95.

Grundström, B. s. Funke, G. W.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Der Koronarotationseffekt in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken. S. 269.

— — Durchschlagspannung elektrolytischer Sperrschichten. S. 539.

Hänsler, Joachim s. Bergmann, Ludwig.

Hellwege, K.-H. Zur Kenntnis der Bandenspektren von CaF und CaCl. S. 644.

Hermann, H. Der Lenard-Tomascheksche Betrag der Lichtablenkung im Schwerefeld. S. 667.

— Koordinatenfreie Herleitung des wellenmechanischen Schwerpunktsatzes. S. 770.

Hosemann, R. Rückwärts gerichtete, weiche Sekundäreffekte der Ultrastrahlung. S. 212.

Huang, Tzu Ching, Lin, Feng und Fu, Cheng Yi. Der Joule-Thomson-Koeffizient des Kohleoxyds. S. 594.

Jacyna, Witold. Über die Temperaturabhängigkeit der zur Temperaturmessung dienenden Eigenschaften. S. 205.

Jaeckel, Barbara. Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope. Zweite Mitteilung: Das Hyperfeinstrukturtermschema des Platinisotops 195 und sein mechanisches Kernmoment. S. 513.

Jehle, Herbert. Zweireihige Linearisierung der Wellengleichung I. S. 702.

— Berichtigungen und Bemerkung zur Arbeit: Zur allgemeinen-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen. S. 717.

Jordan, P. und Kronig, R. de L. Lichtquant und Neutrino. II. Dreidimensionales Strahlungsfeld. S. 569.

Jünger, H.-O. s. Beutler, H.

Kindler, H. s. Steubing, W.

Koch, Jörgen. Die Herstellung und die nähere Untersuchung einer neuen Alkaliionenquelle. S. 669.

— Versuche über Erscheinungen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche. S. 685.

Kronig, R. de L. s. Jordan, P.

Kujumzelis, Th. G. Raman-Effekt und Struktur der Gläser. II. Mitteilung. S. 221.

Kurzke, H. und Rottgardt, J. Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Einkristallflächen verschiedener Orientierung. I. S. 718.

Larsén, Tage. Refraktion und Dispersion des Deuteriums. S. 543.

Liempt, J. A. M. v. und Vriend, J. A. de. Das Flimmern von Glühlampen bei Wechselstrom. S. 263.

Lin, Feng s. Huang, Tzu Ching.

Lorenz, Hermann. Über ein Verfahren zur Messung kleiner und zeitlich rasch einander folgender Gasvolumina. S. 761.

Mathur, R. N. s. Bhatnagar, S. S.

— und Nevgi, M. B. Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die diamagnetische Suszeptibilität. S. 615.

Mönch, G. Peltierwärme am Element Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer. S. 321.

Neugebauer, Th. Über die Berechnung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie im Kristallgitter. S. 534.

Nevgi, M. B. s. Bhatnagar, S. S.

— s. Mathur, R. N.

Olsson, E. Das Bandenspektrum des Schwefels. S. 656.

Papello, Karl. Zur Frage der Lichtfortpflanzung in bewegten Substanzen. S. 754.

Rakshit, H. Über die kontinuierliche Absorption und lichtelektrischen Effekt. S. 396.

Regener, Erich. Über Ultrastrahlungsmessungen in großen Wassertiefen und über die Radioaktivität von Trockenbatterien. S. 286.

Renninger, M. Ein neues Interferenzsystem an bestäubten Spiegeln. S. 326.

Robinson, Howard A. Bemerkungen über die Spektralintensitäten im fernen Ultraviolett und Schätzung von Temperaturen und Drucken im Vakuumfunken. S. 636.

Rogowski, W. Über Durchschlag und Gasentladung. S. 1.

Rottgardt, J. s. Kurzke, H.

Rummel, Theodor. Versuche über den Aufbau dünner elektrolytisch erzeugter Oxydschichten. S. 665.

Ryde, Nils. Über den Stark-Effekt am Neon. Bemerkung zu einer gleichnamigen Mitteilung von W. Steubing und H. Kindler. S. 771.

Saslawsky, I. I. Zur Theorie der Ionengleichgewichte in Lösungen. S. 345.

Schmid, E. s. Boas, W.

Schmidt, Th. s. Schüler, H.

Schüler, H. und Schmidt, Th. Über das elektrische Quadrupolmoment und das magnetische Moment von $^{63}_{29}Cu$ und $^{65}_{29}Cu$. S. 113.

Steensholt, G. Zur numerischen Berechnung der Potentialkurven des Wasserstoffmolekülions. S. 547.

Stetter, Georg. Über die Anregung des $^{17}_{8}O$-Kerns. S. 652.

Steubing, W. und Kindler, H. Erwiderung auf vorstehende Bemerkung des Herrn Nils Ryde. S. 773.

Strauss, K. H. Über die Verwendungsmöglichkeit einer Urankompensation zur exakten Messung der Ultrastrahlung. S. 237.

Thatte, V. N. und Askhedkar, D. Y. Raman-Spektren einiger organischer Säuren und ihrer Derivate im geschmolzenen Zustande. S. 456.

Thunberg, S. F. Untersuchung über die Bandenspektra von Borhydrid und Bordeutrid. S. 471.

Trost, Adolf. Über Radioaktivität von Gläsern. S. 549.

— s. Ehmert, Alfred.

Trumpy, B. Über das Streuspektrum von $CD_2Br_2$. S. 250.

Tschoepe, G. s. Durau, F.

Vogtherr, Karl. Über die Aberration irdischer und außerirdischer Objekte. S. 389.

Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. v.

Wang, F. S. Über die erweiterte Thomas-Fermi-Methode bei Atomkernen. S. 734.

Zirkler, Joh. Zum Problem der unregelmäßigen Verteilung des Th C''. S. 203.

Zunino, J. Die Kernschwingungsbanden des festen Brom- und Jodwasserstoffs im Gebiet ihrer Umwandlungspunkte. S. 335.

# Namenregister zu Band 96 bis 100.


Akulov, N. Zur Quantentheorie der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungskurve **100**, 197.

Alexopoulos, Kessar D. Über die Frage der Emission von $\gamma$-Quanten bei der Zertrümmerung des Lithiums durch schnelle Protonen **98**, 336.

Alfvén, Hannes. Ein Verstärker für Ströme von der Größenordnung $10^{-13}$ Amp. **97**, 708.

— Registrierung von der Ionisationskurve eines einzelnen $\alpha$-Teilchens **97**, 718.

— Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. I **99**, 24; II **99**, 714.

Andersen, E. Buch. Eine empfindliche Zählrohranordnung **98** 597.

Askhedkar, D. Y. s. Thatte, V. N. **100**, 456.

Awender, Hans, Thoma, Alfred und Tombs, David M. Die Bahnen des Elektrons im Magnetron unter Berücksichtigung der Raumladungen. I **97** 202; Berichtigung **98**, 534.

Backovský, J. M. und Dolejšek, V. Über die ultraweichen X-Absorptionskanten aus der Emulsion der photographischen Platten und aus den Sensibilisatoren **99**, 42.

Bär, Werner. Die Funkenspannung der elektrolytischen Ventilwirkung. **98**, 267.

Bargmann, V. Zur Theorie des Wasserstoffatoms. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von V. Fock **99**, 576.

Barnóthy, J. und Forró, M. Meteorologisch-magnetische Einflüsse auf die Ultrastrahlungsintensität aus Dauerregistrierungen mit Koinzidenzanordnungen. I **100**, 742.

Barwich, H. Die Trennung von Gasgemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf **100**, 166.

Basu, K. Vergleich der theoretischen und experimentell gefundenen Verschiebung der Komponente $H\gamma\pi 18$ im Stark-Effekt **98**, 576.

Bay, Z. Über eine Methode zur mechanischen Vergrößerung von kleinen Bewegungen. Anwendung auf Niederfrequenzoszillographen **100**, 253.

Beck, H. Zum Mechanismus der Hochfrequenzentladung **97**, 355.

— Über die Kathodenperlenentladung **97**, 376.

— Die Verstärkung von Hg-Linien in einer Hg-$H_2$-Entladung bei Trocknung **97**, 382.

Belwe, F. Untersuchung von Aluminiumoxyden mittels Elektroneninterferenzen **100**, 192.

Benecke, Theodor. Über die Neukonstruktion einer Wilsonschen Nebelkammer und ihre Anwendung zur Bestimmung der Ausbeuten von Positronen und Elektronen bei der Transformation von $\gamma$-Strahlung in Materie **96**, 571.

Bergmann, Ludwig und Hänsler, Joachim. Lichtelektrische Untersuchungen an Halbleitern **100**, 50.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A. **96**, 686; **100**, 269, 539.

Beutler, H., Deubner, A. und Jünger, H.-O. Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. II. Die Einordnung des Zustandes $D$ ins Termschema des Wasserstoffs, nach Aufnahmen an $H_2$ und $D_2$ **98**, 181.

— und Jünger, H.-O. Über das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs. III. Die Autoionisierung im Term $3p\pi\,{}^1\Pi_u$ des $H_2$ und ihre Auswahlgesetze. Bestimmung der Ionisierungsenergie des $H_2$ **100**, 80.

Bez-Bardili, W. Über ein Ultraschall-Totalreflektometer zur Messung von Schallgeschwindigkeiten sowie der elastischen Konstanten fester Körper **96**, 761.

Bhatnagar, S. S., Nevgi, M. B. und Mathur, R. N. Über den Einfluß der Polymerisation auf die diamagnetische Suszeptibilität **100**, 141.

Bhattacharya, D. K. s. Prosad, K. **98**, 324.

Boas, W. und Schmid, E. Zur Temperaturabhängigkeit der Kristallplastizität **100**, 463.

Borgnis, F. Über Stromleitung mittels Konvektion und Diffusion. I **100**, 117; II **100**, 478.

Borne, H. v. dem. Diffuses Licht und Polarisation trüber Medien **99**, 73.

Boros, J. und Gyulai, Z. Elektrische Ausmessung der Erholung verfestigter Steinsalzkristalle **96**, 355.

Bose, Parimal Chandra s. Datta, S. **97**, 321.

Bothe, W. Die $\beta$-Strahlung des Poloniums **96**, 607.

— Kernspektren einiger leichter Atome **100**, 273.

— s. Hilgert, R. **99**, 353.

Braunbek, Werner. Über den Stoß sehr rascher, schwerer Teilchen **96**, 600.

— Über die elektrische Leitfähigkeit komprimierter Metalldämpfe **97**, 482.

Brentano, J. Zur Methodik der quantitativen Messung der Streuung von Röntgenstrahlen an mikrokristallinen Schichten **99**, 65.

Brons, F. s. Coster, D. **97**, 570.

Brüche, E. Das elektronenoptische Strukturbild und seine Aussagen über die Emissionsverhältnisse bei Barium-Nickel-Kathoden **98**, 77.

Brunner, Roland. Zur Ableitung des Nernstschen Theorems **100**, 584.

Bsteh, R. s. Seidl, F. **99**, 695.

Budó, A. Über die Triplett-Bandentermformel für den allgemeinen intermediären Fall und Anwendung derselben auf die $B\,^3\Pi$-, $C\,^3\Pi$-Terme des $N_2$-Moleküls **96**, 219.

— Die Rotationskonstanten $B$, $D$ und $Y$ der $^3\Pi$-Terme von TiO, $C_2$, CO, PH, AlH, NH **98**, 437.

Bukofzer, Manfred. Präzisionsmessungen an primitiven Musikinstrumenten **99**, 643.

Castelliz, H. Versuche über eine Trennung zwischen Lichtdruck und Radiometerkräften **96**, 677; Bemerkung dazu **98**, 536.

Chatterjee, L. M. Über das anomale Verhalten eines Vibrationsgalvanometers **96**, 720.

— s. Prosad, K. **98**, 324.

Christ, Karl. Nachweis von Raumladungen und Ionisierungsvorgängen in Öl mittels einer Strömungsanordnung **98**, 23.

Cordes Heinrich. Das Absorptionsspektrum des Jodmoleküls im Vakuumultraviolett **97**, 603.

Coster, D. und Brons, F. Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden **97**, 570.

Courvoisier, L. Über Beobachtungsreihen zur Kontrolle des Nachweises der Lorentz-Kontraktion mittels Libellen **97**, 655.

Czapska-Narkiewicz. Über die Polarisation der Raman-Strahlung in p-, m- und o-Xylol **96**, 177.

Dangers, H. W. Über die Eigenschaften durch Ultraschallwellen in Gelatine peptisierten Halogensilbers **97**, 34.

Datta, S. und Bose, Parimal Chandra. Die Vakuumbogenspektren von Rubidium und Lithium **97**, 321.

Dehlinger, U. Kristallstrukturen und Elektronenkonfiguration der Übergangs- und einwertigen Metalle **96**, 620.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W. **97**, 774.

Deubner, A. s. Beutler, H. **98**, 181.

Döpel, R. Über die zeitliche Abklingung von Atomkernprozessen **99**, 161.

Dolch, H. Zur Theorie der leichtesten Kerne **100**, 401.

Dolejšek, V. s. Backovský, J. M. **99**, 42.

— und Marek, J. Über die $L$-Absorptionskanten des Protactiniums (91) **97**, 70.

Drisina, R. s. Wenderowitsch, A. **98**, 108, 791.

Droste, G. Frh. von. Über die Anzahl der Ausschläge eines Zählrohres bei Bestrahlung mit $\gamma$-Strahlen verschiedener Wellenlänge **100**, 529.

Durau, Felix und Horn, Alfred. Über die Adsorption von Gasen an jungfräulichen Salzoberflächen **98**, 198.

Durau, Felix und Tschoepe, G. Über Herstellung und Ausmessung von Absorbensoberflächen **100**, 145.
Edlén, Bengt. Über die Bogenspektren von Fluor und Kalium **98**, 445.
— Zur Analyse von $3d-4f$ in C II, N III und N II. Interkombinationen in C II und N III **98**, 561.
— Na I- ähnliche Spektren der Elemente Kalium bis Kupfer K IX—Cu XIX **100**, 621.
— Die optischen $L$-Spektren des Chlors, Cl VIII, Cl IX, Cl X und XI **100**, 726.
Ehmert, Alfred und Trost, Adolf. Eine neue Methode zur Registrierung von Zählrohrkoinzidenzen, Diskussion und Messung der bei Koinzidenzzählungen zu berücksichtigenden Korrekturen **100**, 553.
Eichler, Martin. Reißverfestigung an Glasstäben **98**, 280.
Eichstädt, Bertold. Beugung des Lichtes an dünnen Drähten **99**, 301.
Engl, J. und Fölmer, J. Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte II **98**, 702.
Englert, E. Der negative Matteucci-Effekt **97**, 83.
— Verschiebung des Curie-Punktes durch Zug **97**, 94.
Epstein, Z. A. Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. III. Über den Ursprung und den Gültigkeitsbereich des aufgestellten Kriteriums des Supraleitvermögens **96**, 386.
Euler, H. s. Heisenberg, W. **98**, 714.
Euringer, Gustav. Über den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe erhitzter Drähte im Vakuum **96**, 37.
Fahlenbrach, Hermann. Beiträge zur künstlichen Radioaktivität (Curie-Joliot-Prozesse). II **96**, 503.
Fesser, Hans s. Matossi, Frank **96**, 12.
Fetz, Erich. Über aushärtbare Bronzen auf Kupfer-Nickel-Zinn-Basis. VI. Addition von Kalthärtung und Ausscheidungshärtung **97**, 690.
Finkelnburg, W. Über die Spektren von van der Waals-Molekülen **96**, 699.
— Über die Deutung der Spektren des Cadmium-van der Waals-Moleküls $Cd_2$ **96**, 714.
Finkelnburg, W. Über die Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips zur Ermittlung der Intensitätsverteilung in Molekülspektren **99**, 798.
Fischer, J. Neuere Fragen und Anschauungen über Dimensionen, Einheiten und Maßsysteme der elektromagnetischen Größen **100**, 360.
Flegler, E. und Raether, H. Der elektrische Durchschlag in Gasen nach Untersuchungen mit der Nebelkammer **99**, 635.
Fleischmann, R. Erregung von sekundärer $\gamma$-Strahlung durch Neutronen. 1. Teil: Allgemeines; Erscheinungen in Paraffin **97**, 242.
— Dasselbe. 2. Teil: Messungen an Eisen, Kupfer, Cadmium, Blei **97**, 265.
— Ausbeute bei $\gamma$-Strahlerzeugung durch Neutronen, mit einem Anhang: Rückwärtsstreuung langsamer Neutronen **100**, 307.
— und Gentner, W. Zur Wellenlängenabhängigkeit des Kernphotoeffekts von Beryllium **100**, 440.
Flemberg, Harald K:son. Das $K$-Spektrum von Silicium und einigen seiner Verbindungen. I **96**, 167.
Flügge, S. Zum Aufbau der leichten Atomkerne **96**, 459.
Fock, V. Zur Theorie des Wasserstoffatoms **98**, 145.
Focke, A. B. s. Goetz, A. **98**, 118.
Fölmer, J. s. Engl, J. **98**, 702.
Forró, M. s. Barnóthy, J. **100**, 742.
Franz, W. Rayleighsche Streuung harter Strahlung an schweren Atomen **98**, 314.
— Zur Frage der Lichtemission und des Doppler-Effekts. Bemerkung zu der Abhandlung von Karl Papello **100**, 267.
Fraser, R. G. J., Massey, H. S. W. und Mohr, C. B. O. Bemerkung über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen **97**, 740.
Fu, Cheng Yi s. Huang, Tzu Ching **100**, 594.
Fucks, W. Zur Theorie der Zündspannungssenkung einer bestrahlten Funkenstrecke **98**, 666.

Füchtbauer, Chr. und Reimers, H.-J. Störung hoher Caesiumterme durch Grenzkohlenwasserstoffe und Messungen am Dublett $1s - 3p$ der Kaliumhauptserie **97**, 1.
— und Schulz, P. Der Einfluß von Fremdgasen auf die hohen Hauptserienlinien des Natriums **97**, 699.
Funke, Gösta W. Die NH-Banden bei $\lambda$ 3360 **96**, 787.
— Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot **99**, 341.
— und Grundström, B. Das $C$-System des Bariumhydrids **100**, 293.
Gänswein, P. und Mecke, R. Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. II. Gasförmige Paraffine, Olefine und Acetylene **99**, 189.
Gastell, Arno. Über eine Apparatur mit neuartiger Kompensationsvorrichtung zur gleichzeitigen Messung der Ionisationsstöße und der Intensität der Ultrastrahlung **97**, 403.
— Experimentelle Untersuchungen über die Ionisationsstöße der Ultrastrahlung **97**, 414.
Geiger, H. und Zeiller, O. Über Häufigkeit und Größe der von den kosmischen Ultrastrahlen in Blei ausgelösten Schauer **97**, 300.
Gentner, W. Die Größe der Streu- und Sekundärstrahlung harter $\gamma$-Strahlen **100**, 445.
— s. Fleischmann, R. **100**, 440.
Gerloff, Gerd und Löwe, E. Eine eisenfreie Spule zur Erzeugung langdauernder starker Magnetfelder **98**, 559.
— Über die Änderung der Magnetisierung von Nickel und Permalloy sowie von Nickel-Einkristallen bei hohen Feldern **99**, 585.
Gerö, L. Zur Deutung der Störungen in den zweiten positiven Stickstoffbanden **96**, 669.
— Über $A\,^1\Pi \rightarrow X\,^1\Sigma$- (IV. Pos.) Kohlenoxydbanden **99**, 52; II, **100**, 374.
— s. Schmid, R. **96**, 198, 546; **99**, 281.
Ghosh, J. Die Fundamentalgleichung der allgemeinen Relativitätstheorie **99**, 583.
Glaser, Walter. Zur Bildfehlertheorie des Elektronenmikroskops **97**, 177.
Godnew, I. und Sswerdlin, A. Wärmekapazität, Entropie und freie Energie der Dämpfe des Schwefels $S_2$ bei Temperaturen zwischen 100 und 5000° K **97**, 124.
Görlich, P. Über die Charakteristik von Hochvakuumphotozellen mit Sekundärstrahlung **96**, 588.
Goetz, A., Stierstadt, O. und Focke, A. B. Kristalline Eigenschaften und magnetische Anisotropien von destilliertem Wismut **98**, 118.
Gombás, Paul. Eine statistische Störungstheorie. I. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie ohne Austausch **97**, 633.
— Dasselbe. II. Störungsrechnung in der Thomas-Fermischen Theorie mit Austausch **98**, 417.
— Zur Theorie der metallischen Bindung. I **99**, 729; II. **100**, 599.
Goos, F. Durchlässigkeit und Reflexionsvermögen dünner Silberschichten von Ultrarot bis Ultraviolett **100**, 95.
Gordadse, G. S. Über das Dreizentrenproblem. I **96**, 542. II **99**, 287.
Grönblom, B. O. Über singuläre Magnetpole **98**, 283.
Grossmann, E. und Hiedemann, E. Berichtigung zu der Arbeit: Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen **96**, 150.
Gruetzmacher, Johannes. Piezoelektrischer Kristall mit Ultraschallkonvergenz **96**, 342.
Grundström, B. Die Feinstruktur der $C$-Bande von Calciumdeutrid **97**, 171.
— Über das Absorptionsspektrum des Kupferhydrids **98**, 128.
— Über die Bandenspektren der Erdalkalihydride **99**, 595.
— s. Funke, G. W. **100**, 293.
Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Dielektrische Verluste in elektrolytischen Sperrschichten bei extremen Feldstärken bis $10^7$ Volt/cm **96**, 686.
— — Der Koronarotationseffekt in verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken **100**, 269.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans Durchschlagspannung elektrolytischer Sperrschichten **100**, 539.
— und Hesse, H. J. Ein neuer Effekt an Drähten mit Koronaentladung **97**, 113.
— — Weitere Untersuchungen über den Koronarotationseffekt **98**, 476.
Gyulai, Z. Die elektrische Leitfähigkeit verformter Na Cl-Kristalle und ihre kristalline Struktur **96**, 210.
— s. Boros, J. **96**, 355.
— und Tomka, P. Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in Na Cl-Kristallen **96**, 350.
Hänsler, Joachim s. Bergmann, Ludwig **100**, 50.
Haiduk, H. s. Suhrmann, R. **96**, 726, 741.
Haspas, Kurt. Das Funkenspektrum des Cers **96**, 410.
Heidenreich, Fritz. Untersuchungen über die Polarisation der Raman-Streuung **97**, 277.
Heisenberg, W. Die Struktur der leichten Atomkerne **96**, 473.
— und Euler, H. Folgerungen aus der Diracschen Theorie des Positrons. **98**, 714.
Hellmann, H. Bemerkung zur Polarisierung von Elektronenwellen durch Streuung **96**, 247.
Hellwege, K.-H. Zur Kenntnis der Bandenspektren von Ca F und Ca Cl **100**, 644.
Hermann, H. Herleitung der Paulischen Form des Laplaceschen Operators **97**, 667.
— Der Lenard-Tomascheksche Betrag der Lichtablenkung im Schwerefeld **100**, 667.
— Koordinatenfreie Herleitung des wellenmechanischen Schwerpunktsatzes **100**, 770.
Hermans, J. J. Über die Ionenbeweglichkeit **97**, 681.
Herzog, Richard. Ablenkung von Kathoden- und Kanalstrahlen am Rande eines Kondensators, dessen Streufeld durch eine Blende begrenzt ist **97**, 596.
—, W. Über den Gebrauch des Glimmerhalbschattenkompensators von Szivessy und Dierkesmann **97**, 225.
Herzog, W. Die Temperaturabhängigkeit des elektro-optischen Kerr-Effektes von Nitrobenzol beim Umwandlungspunkt **97**, 233.
Hesse, H. J. s. Güntherschulze, A. **97**, 113; **98**, 476.
Hettner, G., Pohlman, R. und Schumacher, H. J. Das Ultrarotspektrum und die Struktur des $F_2O$ **96**, 203.
Hiedemann, E. Eine neue Präzisionsmethode zur Bestimmung der elastischen Konstanten von isotropen durchsichtigen Festkörpern **96**, 273.
— s. Grossmann, E. **96**, 150.
— und Hoesch, K. H. Die Sichtbarmachung der stehenden Ultraschallwellen in durchsichtigen festen Körpern. II. Optische Untersuchungen an einem Glasblock **96**, 268.
— — Dasselbe. III. Zur spannungsoptischen Analyse der elastischen Schwingungen **98**, 141.
— und Schreuer, E. Zur Theorie der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen **99**, 363.
Hilgert, R. und Bothe, W. Zur Struktur der kosmischen Ultrastrahlung. **99**, 353.
Hippel, A. v. Das „Zählen" von Gasentladungen als Raumladungsproblem. **97**, 455.
— Elektrolyse, Dendritenwachstum und Durchschlag in den Alkalihalogenidkristallen **98**, 580.
Hlučka, Franz. Die Reflexion einiger Metalle (Cu, Zn, Ni, Ag, Hochheimsche Legierung) im Spektralbereich von 300 bis 186 mμ **96**, 230.
Hörmann, Hans. Temperaturverteilung und Elektronendichte in frei brennenden Lichtbögen **97**, 539.
Hoesch, K. H. s. Hiedemann, E. **96**, 268. **98**, 141.
Holtz, W. und Kömmnik, J. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Brennspannung einer Glimmentladung von der Länge ihrer positiven Säule. **99**, 252.
Honda, Kotarô und Nishina, Tamotsu. Über die sogenannte Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung **98**, 657.

Horn, Alfred s. Durau, Felix **98**, 198.
Hosemann, Rolf. Die Radioaktivität des Samariums **99**, 405.
— Rückwärts gerichtete, weiche Sekundäreffekte der Ultrastrahlung **100**, 212.
Huang, Tzu Ching, Lin, Feng und Fu, Cheng Yi. Der Joule-Thomson-Koeffizient des Kohlenoxyds **100**, 594.
Huber, E. s. Seidl, F. **97**, 671.
Hund, F. Über den Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristallgitters und den Zuständen seiner Elektronen **99**, 119.
Hurgin, J. s. Zelljakoff, N. **98**, 66.
Hylleraas, Egil A. Analytische Darstellung von Potentialen zweiatomiger Moleküle und ihre Bestimmung aus spektroskopischen Daten. 1. Teil. Allgemeine Theorie **96**, 643.
— Dasselbe. 2. Teil. Anwendung auf die Moleküle CdH und $N_2$ **96**, 661.
Ievinš, A. s. Straumanis, M. **98**, 461.
Jabłoński, A. Zur Theorie der Polarisation der Photolumineszenz von Farbstofflösungen **96**, 236.
Jacyna, Witold. Zur experimentellen Bestätigung der neuen Zustandsgleichungstheorie **96**, 119.
— Zur Bestimmung der absoluten Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes **97**, 107.
— Bemerkung über die neue Auffassung der kritischen Erscheinungen **97**, 669.
— Über die Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes. (JTE-Inversionspunkte zweiter Ordnung.) **98**, 775.
— Über Grenzverdünnungszustände **99**, 159.
— Über die Temperaturabhängigkeit der zur Temperaturmessung dienenden Eigenschaften **100**, 205.
—, Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Über den negativen Kohäsionsdruck **97**, 774.
Jaeckel, Barbara. Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope. Zweite Mitteilung. Das Hyperfeinstrukturtermschema des Platinisotops 195 und sein mechanisches Kernmoment **100**, 513.
— und Kopfermann, Hans. Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope. Erste Mitteilung. Die Isotope des Platins und die Lage ihrer Schwerpunkte. **99**, 492.
Jaeckel, Rudolf. Über die Zertrümmerung des Neons durch Neutronen **96**, 151.
Jancke, Hans O. Untersuchungen über Grenzkontinua und Linienintensitäten im Heliumspektrum **99**, 169.
Jánossy, Ludwig. Eine neue Zählrohr- und Koinzidenztheorie **99**, 369.
Jehle, Herbert. Zweireihige Linearisierung der Wellengleichung. I. **100**, 702.
— Berichtigung und Bemerkung zur Arbeit „Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen“ **100**, 717.
Joglekar, M. S. und Thatte, V. N. Raman-Spektren organischer Borate **98**, 692.
Jordan, P. Zur Quantenelektrodynamik II. Über die Theorie der Paarerzeugung **96**, 163.
— Dasselbe. III. Eichinvariante Quantelung und Diracsche Magnetpole **97**, 535.
— Über die Wechselwirkung von Spinorteilchen **98**, 709.
— Lichtquant und Neutrino **98**, 759.
— Zur Herleitung der Vertauschungsregeln in der Neutrinotheorie des Lichtes **99**, 109.
— und Kronig, R. de L. Lichtquant und Neutrino. II. Dreidimensionales Strahlungsfeld **100**, 569.
Jünger, H.-O. s. Beutler, H. **98**, 181; **100**, 80.
Kalabuchow, N. und Kurschew, I. Über die Spektralverteilung des Depolarisationsstromes in röntgenisierten K Cl-Kristallen **99**, 254.
Kallenbach, W. s. Krüger, F. **99**, 743.
Kaya, S. und Sekiya, J. Pulverfiguren des magnetisierten Nickelkristalls **96**, 53.
Keller, F. Strömungsverlauf zwischen einer kleinen (punktförmigen) Glimmkathode und einer sehr großen (unendlichen) Anode bei Glimmentladungen in verschiedenen Gasen **97**, 8.
Kemmnitz, G., Knoll, M. u. Walcher, W. Untersuchung der Elektronenbündelung durch konkave Glühkathodenober-

flächen mit dem Elektronenmikroskop **96**, 612.
Kießling, Eberhard. Die Formen der Anodenglimmhaut in Wasserstoff **96**, 365.
Kindler, Heinrich s. Steubing, Walter **99**, 103; **100**, 773.
Kluge, W. Versuche zur Klärung der spektralen lichtelektrischen Mehrfachselektivität an verschiedenen Oberflächenschichten **96**, 691.
Knoll, M. s. Kemmnitz, G. **96**, 612.
Koch, Jørgen. Die Herstellung und die nähere Untersuchung einer neuen Alkaliionenquelle **100**, 669.
— Versuche über Erscheinungen beim Auftreffen von positiven Caesiumionen auf einer ausgeglühten Wolframoberfläche **100**, 685.
— und Walcher, Wilhelm. Ionenoptische Abbildungen mit elektrischen Linsen **97**, 131.
Kömmnik, J. s. Holtz, W. **99**, 252.
Kondratjew, V. und Olsson, E. Die induzierte Prädissoziation im Absorptionsspektrum des Schwefels **99**, 671.
Kopfermann, Hans s. Jaeckel, Barbara **99**, 492.
— und Rasmussen, Ebbe. Über die Hyperfeinstruktur einiger Vanadiummultiplette **98**, 624.
Kornetzki, M. Der Magnetostriktionsvolumeneffekt von Nickel und Magnetit **97**, 662.
— Über die Abhängigkeit der Volumenmagnetostriktion und des Weiss schen Faktors von der Temperatur und der Gitterkonstante **98**, 289.
Kreichgauer, D. und Mönch, F. Ungewöhnliche Formen der Ionenwanderung **96**, 107.
Kreuchen, Karl Heinz. Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. II **97**, 625.
Kronig, R. de L. s. Jordan, P. **100**, 569.
Kronjäger, Wilhelm. Dispersion von Luft, Krypton und Xenon im kurzwelligen Ultraviolett **98**, 17.
Krüger, F. und Kallenbach, W. Lichtelektrische Empfindlichkeit von Palladium-Silberlegierungen, die mit Wasserstoff gesättigt sind **99**, 743.
Krüger, F. und Zickermann, Charlotte. Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß **99**, 428.
—, Hans s. Matossi, Frank **99**, 1.
Kujumzelis, Th. G. Raman-Spektra von Gläsern **97**, 561.
— II. Mitteilung **100**, 221.
Kunzl, V. Über die *K*-Serie von Al, Mg und Na **99**, 481.
Kurschew, I. s. Kalabuchow, N. **99**, 254.
Kurzke, H. Zur Frage der Austrittsarbeitsänderungen im Schmelzpunkt der Metalle **98**, 684.
— und Rottgardt, J. Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Einkristallflächen verschiedener Orientierung **100**, 718.
Lanczos, Cornel. Ein neuer Aufbau der Weltgeometrie **96**, 76.
Larsén, Tage. Refraktion und Dispersion des Deuteriums **100**, 543.
Laue, M. v., London, F. und H. Zur Theorie der Supraleitung **96**, 359.
Liempt, J. A. M. v. Die Berechnung der Auflockerungswärme der Metalle aus Rekristallisationsdaten **96**, 534.
— und Vriend, J. A. de. Die Schmelzzeit von Schmelzsicherungen. II **98**, 133.
— — Das Flimmern von Glühlampen bei Wechselstrom **100**, 263.
Lin, Feng s. Huang, Tzu Ching **100**, 594.
Löwe, E. s. Gerloff, G. **98**, 559.
London, F. s. Laue, M. v. **96**, 359.
—, H. s. Laue, M. v. **96**, 359.
Lorenz, Hermann. Über ein Verfahren zur Messung kleiner und zeitlich rasch einander folgender Gasvolumina **100**, 761.
Lüder, Heinrich. Zerstäubung von Metallen durch Aufprall langsamer Ionen und Messung des Schwellenwertes der Zerstäubung **97**, 158.
Lues, Hans. Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs **98**, 537.
Machalowa, N. s. Sokolow, A. **99**, 503.
Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne **96**, 1.
Mahajan, L. D. Der Einfluß des Lichtes auf die Oberflächenspannung von Seifenlösungen. Teil II **98**, 388.
Mahl, H. Elektronenoptische Abbildungen von emittierenden Drähten **98**, 321.

Mann, K. E. Suszeptibilitätsmessungen an Sauerstoff und Edelgasen **98**, 548.
Marek, J. s. Dolejšek, V. **97**, 70.
Massey, H. S. W. s. Fraser, R. G. J. **97**, 740.
Mathur, R. N. s. Bhatnagar, S. S. **100**, 141.
— und Nevgi, M. B. Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die magnetische Suszeptibilität **100**, 615.
Matossi, Frank. Bemerkung zu der Arbeit: „Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen" **96**, 698.
— und Fesser, Hans. Über das Reflexionsvermögen von wässerigen Lösungen im Ultrarot **96**, 12.
— und Krüger, Hans. Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. II **99**, 1.
Maurer, W. Lichtanregung in He durch He-Atomstoß bei 0 bis 6000 Volt **96**, 489.
Mecke, R. Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. IV. Berechnung von anharmonischen Valenzschwingungen mehratomiger Moleküle **99**, 217.
— s. Gänswein, P. **99**, 189.
— s. Timm, B. **97**, 221; **98**, 363.
— s. Vierling, Otto **99**, 204.
— und Vierling, O. Absorptionsuntersuchungen einfacher, substituierter Kohlenwasserstoffe im nahen Ultraroten. I. Der Einfluß des Aggregatzustandes (Gas-Flüssigkeitsvergleich) **96**, 559.
Meißner, K. W. Zum Bogenspektrum des Rubidiums **98**, 353.
Mengelkoch, Karl. Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben **97**, 46.
Messkin, W. S. und Somin, R. E. Experimentelle Nachprüfung der Akulovschen Theorie der Koerzitivkraft **98**, 610.
Minkowski, R. Berichtigung zu der Arbeit: „Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie bei Anregung durch Elektronenstoß im Molekularstrahl" **98**, 791.
Mitra, S. M. Untersuchungen über die Polarisation von Streustrahlung. Teil I. Rayleigh-Strahlung **96**, 29.
— Über die longitudinale Lichtstreuung in Flüssigkeiten **96**, 34.
— Polarisierte Fluoreszenz organischer Verbindungen **97**, 138.
— Eine Bemerkung über die Raman-Spektren der Sulfate bei verschiedener Konzentration **98**, 740.
Mönch, F. s. Kreichgauer, D. **96**, 107.
—, G. Peltierwärme am Element Kupfer-Kupferoxydul-Kupfer **100**, 321.
Mohanti, H. B. s. Sen Gupta, M. M. **98**, 262.
Mohr, C. B. O. s. Fraser, R. G. J. **97**, 740.
Molthan, W. Zum Problem der Energieabgabe positiver Ionen an Sonden im Plasma von Gasentladungen **98**, 227.
Mrozowski, S. Über den Isotopenverschiebungseffekt im Bandenspektrum des Quecksilberdeutrids **99**, 236.
Müller, Erwin W. Eine Methode zur photographischen Messung der Intensität von Spektrallinien **97**, 97.
—, Horst Guido. Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. I. Einkornrekristallisation an verformten Einkristallen **96**, 279.
— Dasselbe. II. Untersuchungen an Rekristallisations-Einkristallen **96**, 307.
— Dasselbe. III. Versuche an Steinsalz-Preßkörpern **96**, 321.
Murakawa, K. Funkenspektrum des Chlors (Cl II) **96**, 117.
Nakabayasi, Kugao. Über die Korntheorie **97**, 211.
Nernst, W. Physikalische Betrachtungen zur Entwicklungstheorie der Sterne **97**, 511.
Neugebauer, Th. Berechnung der Konstanten des Methanmoleküls **98**, 638.
— Theorie der Refraktionsverminderung von Elektrolytlösungen **99**, 677.
— Über die Berechnung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie im Kristallgitter **100**, 534.
Nevgi, M. B. s. Bhatnagar, S. S. **100**, 141.
— s. Mathur, R. N. **100**, 615.
Nie, Heinz. Versuche zur Bestimmung von Natur und Reichweite der bei den

Hoffmannschen Stößen wirksamen Strahlenpartikel (Stoßstrahlung) **99**, 453.
Nie, Heinz. Über Koinzidenzen von Ultrastrahlungs-Stößen **99**, 776.
— Über die Entstehung der Ultrastrahlungs-Stöße **99**, 787.
Nikiforow, A. J. und Swiridow, T. M. Die Kathode als Strombegrenzer und Stromausschalter **97**, 398.
Nishina, Tamotsu s. Honda, Kotarô **98**, 657.
Njegovan, V. Versuch einer kinetischen Deutung des inneren Effektes **97**, 390.
— Bemerkung über die Eigenschaften des „Gasnebels" **98**, 415.
Obnorsky, A. s. Jacyna, W. **97**, 774.
Olsson, E. Die sogenannten *A*-Banden des Schwefels **99**, 114.
— Das Bandenspektrum des Schwefels **100**, 656.
— s. Kondratjew, V. **99**, 671.
Orowan, E. Zur Kristallplastizität. IV. Weitere Begründung des dynamischen Plastizitätsgesetzes **97**, 573.
— Dasselbe. V. Vervollständigung der Gleitgeschwindigkeitsformel **98**, 382.
Papello, Karl. Zur Frage der Lichtaberration und des Doppler-Effektes **98**, 490.
— Zur Frage der Lichtfortpflanzung in bewegten Substanzen **100**, 754.
Parfentjew, T. s. Jacyna, W. **97**, 774.
Paul, Hans Hermann. Über die Schichtung der positiven Säule in der Glimmentladung des Wasserstoffs **97**, 330.
Petersen, H. Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. III **98**, 569.
Petritsch, P. s. Seidl, F. **99**, 633.
Petržílka, V. Längsschwingungen von rechteckigen Quarzplatten **97**, 436.
Poddubny, W. s. Tartakowsky, P. **97**, 765.
Pohlman, R. s. Hettner, G. **96**, 203.
Prasad, S. P. und Verma, M. N. Über die Dielektrizitätskonstante eines Elektronen enthaltenden Raumes **99**, 552.
Präsnik, Leopold. Bestimmung des Temperaturmaximums in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines in einem inerten Gase geglühten Drahtes **99**, 710.
Prosad, K., Battacharya, D. K. und Chatterjee, L. M. Untersuchungen einiger optischer und elektrischer Eigenschaften von Didymglas **98**, 324.
Raether, H. s. Flegler, E. **99**, 635.
Rakshit, H. Über die kontinuierliche Absorption und lichtelektrischen Effekt **100**, 396.
Ramsauer, C. Mitteilung **96**, 278.
Rao, A. Veerabhadra. Intensität und Polarisation der Raman-Streuung in Flüssigkeiten **97**, 154.
Rasetti, F. Über die beim Einfangen von langsamen Neutronen emittierten $\gamma$-Strahlen **97**, 64.
Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans **98**, 624.
Rave, W. Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Stark-Effekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs" **96**, 276.
Recknagel, A. Zusammenhang der Emissionskonstanten von Einkristallen und vielkristallinem Material **98**, 355.
Redaktion. Bemerkung **98**, 416.
Regener, Erich. Über Ultrastrahlungsmessungen in großen Wassertiefen und über die Radioaktivität von Trockenbatterien **100**, 286.
Reimers, H.-J. s. Füchtbauer, Chr. **97**, 1.
Renninger, M. Ein neues Interferenzsystem an bestäubten Spiegeln **100**, 326.
Robinson, Howard A. Bemerkungen über die Spektralintensitäten im fernen Ultraviolett und Schätzung von Temperaturen und Drucken im Vakuumfunken **100**, 636.
Rößler, Fritz. Austausch von Schwingungs- und Translationsenergie zwischen angeregten Jodmolekülen und Edelgasen **96**, 251.
Rogowski, W. Über Elektronenanlagerung und Ionenbildung bei Gasen **98**, 399.
— Über Durchschlag und Gasentladung **100**, 1.
— und Wallraff, A. Fremdionisierung und Durchschlagssenkung bei Gasen **97**, 758.
Rosenthal, Gottfried. Über einen Photoeffekt an dünnen Schichten von Aluminium- und Tantaloxyd **99**, 607.

Rottgardt, J. s. Kurzke, H. **100**, 718.
Rozental, Stefan. Über eine Approximation der Fermischen Verteilungsfunktion **98**, 742.
Rummel, Theodor. Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten **99**, 518.
— Versuche über den Aufbau dünner elektrisch erzeugter Oxydschichten **100**, 665.
Ryde, Nils. Über den Stark-Effekt am Neon. Bemerkung zu einer gleichnamigen Mitteilung von W. Steubing und H. Kindler **100**, 771.
Salow, H. und Steiner, W. Die durch Wechselwirkungskräfte bedingten Absorptionsspektra des Sauerstoffs. 1. Die Absorptionsbanden des $(O_2-O_2)$-Moleküls **99**, 137.
Sandström, Arne Eld. Eine Bemerkung über die Abschirmungsdublette der Röntgenspektren **99**, 622.
Saslawsky, I. I. Zur Theorie der Ionengleichgewichte in Lösungen **100**, 345.
Sauter, Fritz. Zur Lösung der Dirac-Gleichung für ein zentralsymmetrisches Kraftfeld **97**, 777.
Scharff, Gertrud. Über die Gültigkeit der Beckerschen Beziehung für die Anfangspermeabilität von stark gezogenem Nickeldraht **97**, 73.
Schenk, D. Elektronenoptische Untersuchungen über die Glühemission von Nickel in Caesiumdampf **98**, 753.
Scherzer, O. Zur Neutrinotheorie des Lichts **97**, 725.
Schilling, W. s. Wehnelt, A. **98**, 286.
Schmid, E. s. Boas, W. **100**, 463.
—, R. Zur Deutung der Elektronenstoßversuche an CO und Konsequenzen bezüglich der Bindungsenergiewerte C—C und H—C auf Grund der Annahme: $D(CO) = 6{,}9$ Volt **99**, 274.
— Über die Dissoziationsprodukte des CN-Moleküls auf Grund der vorgeschlagenen Dissoziationsenergie CO $= 6{,}9$ Volt **99**, 562.
— Zur Deutung der Stoßpotentiale von $C^+$- und $C^{++}$-Ionen im $CO_2$-Gas auf Grund der Annahme $D(CO) = 6{,}9$ Volt. **99**, 626.
Schmid, R. und Gerö, L. Zur Struktur der 5 $B$-Banden des CO-Spektrums **96**, 198.
— — Prädissoziation am $C^1\Sigma$-Zustand des CO **96**, 546.
— — Prädissoziation am $A^1\Pi$-Zustand des CO, Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds bei 6,9 Volt? **99**, 281.
Schmidt, Th. s. Schüler, H. **96**, 485; **98**, 239, 430; **99**, 285, 717; **100**, 113.
Schnitger, Herbert. Die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Spritzentladung **96**, 551.
Schreuer, E. s. Hiedemann, E. **99**, 363.
Schüler, H. und Schmidt, Th. Über eine mit flüssiger Luft gefüllte Glimmentladungsröhre **96**, 485.
— — Über die Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung des $^{201}_{80}$Hg-Kerns **98**, 239.
— — Bemerkungen zu den elektrischen Quadrupolmomenten einiger Atomkerne und dem magnetischen Moment des Protons **98**, 430.
— — Das magnetische Moment von $^6_3$Li **99**, 285.
— — Das elektrische Quadrupolmoment des $^{209}_{83}$Bi-Kerns **99**, 717.
— — Über das elektrische Quadrupolmoment und des magnetische Moment von $^{63}_{29}$Cu und $^{65}_{29}$Cu **100**, 113.
Schulz, H. R. Problematisches zur Frage nach der Bedeutung der inneren Reibung **99**, 666.
—, P. s. Füchtbauer, Chr. **97**, 699.
Schumacher, H. J. s. Hettner, G. **96**, 203.
Schumann, Gerhard. „Optimale" Konzentrationen der aktiven Fremdstoffe in Kristallphosphoren **98**, 252.
— Einfluß von Querschnittsform und Oberflächenbeschaffenheit auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben **98**, 605.
—, W. O. Über den Einfluß der Anlagerung auf Feldverteilung und Leitfähigkeit **98**, 72.
Schwegler, A. Sekundäreffekte der kosmischen Primärstrahlung **96**, 62.
— Bemerkung zu einem Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung **98**, 288.
Seeliger, R. und Sommermeyer, K. Zur Theorie der Schlauchentladungen. **98**, 733.

Seidl, F. Kristallphotoeffekt an verfärbtem Seignettesalz. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit P. Petritsch **99**, 633.
— Normaler Leitungsstrom und Rückstandserscheinungen von festem, durch $\gamma$-Strahlen beeinflußtem Paraffin. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit R. Bsteh **99**, 695.
— und Huber, E. Einwirkung von Röntgen- und $\gamma$-Strahlen auf piezoelektrische Kristalle **97**, 671.
Sekiya, J. s. Kaya, S. **96**, 53.
Selényi, P. Elementare Ableitung des Gesetzes der Raumladungsströme **97**, 395.
Sen Gupta, M. M., Mohanti, H. B. und Sharan, S. Untersuchung der Änderung des Wechselstromwiderstandes von Nickel im longitudinalen Magnetfelde **98**, 262.
Seumel, Gerhard. Die Gestalt des Fließkegels an polykristallinen Probestäben bei verschiedenen Belastungen **98**, 496.
Sexl, Theodor. Zur Theorie der Streuung und Absorption von Teilchen durch Kerne. I **99**, 751.
Sharan, S. s. Sen Gupta, M. M. **98**, 262.
Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. V **96**, 1.
Sitte, Kurt. Zur Systematik der Isotope. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von J. Mattauch **96**, 512.
— Über die Radioaktivität von Kalium und Rubidium **96**, 593.
Sokolow, A. und Machalowa, N. Über die Energieniveaus des Elektrons in einem eindimensionalen Kristallmodell. (Mit Anwendung auf die Theorie des elektrischen Durchschlags) **99**, 503.
Somin, B. E. s. Messkin, W. S. **98**, 610.
Sommermeyer, K. s. Seeliger, R. **98**, 733.
Splait, Lj. Einige Bemerkungen zum Staubeffekt von Mitra **98**, 396.
Sswerdlin, A. s. Godnew, I. **97**, 124.
Stabenow, G. Eine magnetische Elektronenlinse ohne Bilddrehung **96**, 634.
Steensholt, G. Zur numerischen Berechnung der Potentialkurven des Wasserstoffmolekülions **100**, 547.
Stefanowsky, A. s. Zelljakoff, N. **98**, 66.
Steiner, W. s. Salow, H. **99**, 137.
Steinhäuser, A. Berichtigung zu der Arbeit: „Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder“ **99**, 300.
Stetter, Georg. Über die Anregung des $^{17}_{8}O$-Kerns **100**, 652.
Steubing Walter und Kindler Heinrich. Über den Stark-Effekt am Neon **99**, 103.
— — Erwiderung auf vorstehende Bemerkung des Herrn Nils Ryde **100**, 773.
Stierstadt, O. s. Goetz, A. **98**, 118.
Straumanis, M. und Ieviņš, A. Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. II **98**, 461.
Strauss, K. H. Über die Verwendungsmöglichkeit einer Urankompensation zur exakten Messung der Ultrastrahlung **100**, 237.
Strübig, Heinrich. Das Potential eines mit Elektronen beschossenen isolierten Auffangschirmes **97**, 538.
Suhrmann, R. und Haiduk, H. Beugungsversuche mit langsamen Elektronen an Bleiglanz, Pyrit und Grauspießglanz, über die Änderung der Kristallflächen von Halbleitern durch Elektronenbeschießung und über den Einfluß der Temperatur auf die Gestalt der Beugungskurven **96**, 726.
— — Ermittlung des inneren Potentials von Bleiglanz, Pyrit, Grauspießglanz und Wismut aus Beugungskurven mit langsamen Elektronen **96**, 741.
Swiridow, T. M. s. Nikiforow, A. J. **97**, 398.
Tarschisch, L. Quantenstatistische Theorie des Schmelzens **99**, 259.
Tartakowsky, P. Einige Bemerkungen zum Energieniveauschema der Elektronen in Kristallen **96**, 191.
— und Poddubny, W. Über die Natur der $U$-Zentren in Alkalihalogenidkristallen **97**, 765.
Thatte, V. N. s. Joglekar, M. S. **98**, 692.
— und Askhedkar, D. Y. Raman-Spektren einiger organischer Säuren

und ihrer Derivate im geschmolzenen Zustande **100**, 456.

Thoma, Alfred s. Awender, Hans **97**, 202; **98**, 534.

Thunberg, S. F. Untersuchung über die Bandenspektra von Borhydrid und Bordeutrid **100**, 471.

Timm, B. und Mecke, R. Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. (Das Schwingungsspektrum von Acrylsäurenitril und Äthylenoxyd) **97**, 221.

— — Quantitative Absorptionsmessungen an den CH-Oberschwingungen einfacher Kohlenwasserstoffe. I. Die Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens **98**, 363.

Tombs, David M. s. Awender, Hans **97**, 202; **98**, 534.

Tomka, P. s. Gyulai, Z. **96**, 350.

Trost, Adolf. Über Radioaktivität von Gläsern **100**, 549.

— s. Ehmert, Alfred **100**, 553.

Trumpy, B. Polarisation der Raman-Strahlung und Konstitution der Moleküle. II **98**, 672.

— Über das Streuspektrum von $CD_2Br_2$ **100**, 250.

Tschoepe, G. s. Durau F. **100**, 145.

Tyrén, Folke. Wellenlängenbestimmungen der *L*-Serie an den Elementen 29 Cu bis 26 Fe **98**, 768.

Ullmann, H. Vergleichende Messungen der Leitfähigkeit der Bunsenflamme mit Gleich- und Wechselstrom **97**, 496.

Ungar, Georg. Mathematische Darstellung von photographischen Schwärzungskurven auf Grund der Koagulationstheorie des latenten Bildes und unter Berücksichtigung der Grundsätze der Bose-Einsteinschen Statistik **98**, 517.

— Die statistische Verteilung von absorbierten Lichtquanten über die Körner einer photographischen Schicht **99**, 688.

Upmark, August. Eine Berichtigung **97**, 402.

Valentiner, S. Über das System Nickel-Mangan. II **97**, 745.

Vegard, L. Die Kristallstruktur von festem Sauerstoff **98**, 1.

Veletzkaia, O. Viskositätsbanden in magnetischen Spektren **96**, 173.

— Die Anwendung der Arkadiewschen Methode der Eliminierung der Hautwirkung zur Untersuchung der dynamischen Magnetisierungskurven **99**, 569.

Verleger, H. Das Rotationsschwingungsspektrum der Methylhalogenide im photographischen Ultrarot bei 1,11 μ **98**, 342.

Verma, M. N. s. Prasad, S. P. **99**, 552.

Vierling, Otto s. Mecke, R. **96**, 559.

— und Mecke, R. Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. III. Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens **99**, 204.

Vogtherr, Karl. Über die Aberration irdischer und außerirdischer Objekte **100**, 389.

Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. van **98**, 133; **100**, 263.

Walcher, W. s. Kemmnitz, G. **96**, 612.

— s. Koch, Jørgen **97**, 131.

Wallraff, A. s. Rogowski, W. **97**, 758.

Wang, F. S. Über die erweiterte Thomas-Fermi-Methode bei Atomkernen **100**, 734.

Weber, K. H. R. Beiträge zur Analyse des Vorganges der technischen Magnetisierung. I. Teil: Experimente zur Weissschen Theorie der technischen Magnetisierungskurve **98**, 155.

Wehnelt, A. und Schilling, W. Elektronenmikroskopische Untersuchung des Elektronenaustritts aus kalten Metallen **98**, 286.

Weizsäcker, C. F. v. Zur Theorie der Kernmassen **96**, 431.

Wenderowitsch, A. und Drisina, R. Über den Einfluß der thermischen und mechanischen Behandlung auf die Gegenspannung und die Stromspannungsabhängigkeit in Na Cl-Kristallen **98**, 108. Berichtigung **98**, 791.

Wertheimer, E. Über den Zusammenhang zwischen den Gasgesetzen, dem Wienschen Verschiebungsgesetz und dem Strahlungsgesetz des gasförmigen Zustandes **96**, 137.

Wessel, W. Diracsche Spintheorie und nichtlineare Feldgleichungen **96**, 520.

Wilhelmy, Ernst. Über die Breite der $K\alpha$-Linien von gasförmigem Krypton und von Elementen in chemischen Verbindungen **97**, 312.

Wisniewski, Felix Joachim v. Eine Bemerkung zur Theorie des elektromagnetischen Feldes **98**, 746.

Worobjew, A. Über den Einfluß des Kathodenmaterials auf die elektrische Festigkeit von Steinsalz **96**, 148.

Zacharowa, M. I. Untersuchung der Zerfallskinetik fester Lösungen von Silicium in Aluminium **96**, 754.

Zeiller, O. Das Durchdringungsvermögen der kosmischen Sekundärstrahlen **96**, 121.

— s. Geiger, H. **97**, 300.

Zelljakoff, N., Stefanowsky, A. und Hurgin, J. Berechnung der Intensität der Interferenzlinien auf den Röntgenogrammen von Debye **98**, 66.

Zickermann, Charlotte s. Krüger, F. **99**, 428.

Zipprich, Bruno. Über eine Doppelionisationskammer zum Nachweis von Korpuskularteilchen **96**, 328.

— Versuche über die Zertrümmerung von Beryllium mit schnellen Protonen **96**, 337.

Zirkler, Johannes. Über die Verteilung des Th C'' in Thallium-Salzlösungen **98**, 75.

— Isotopentrennung beim Thallium durch Valenzwechsel? **98**, 790.

— Weiteres zur anomalen Verteilung des Th C'' zwischen ein- und dreiwertigem Tl-Ion **99**, 669.

— Zum Problem der unregelmäßigen Verteilung des Th C'' **100**, 203.

Zunino, J. Die Kernschwingungsbanden des festen Brom- und Jodwasserstoffs im Gebiet ihrer Umwandlungspunkte **100**, 335.